RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 7 aprile 1907.

P. Blaserna, Presidente.

MEMORIE E NOTE
DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Matematica. — *Intorno alle superficie iperellittiche.* Nota del Corrispondente F. Enriques e di F. Severi.

1. Una superficie algebrica

$$F(x\,y\,z) = 0$$

si dice *iperellittica*, quando ammette una rappresentazione parametrica per mezzo di funzioni abeliane quadruplamente periodiche, di due parametri:

$$x = f_1(u\,v) \quad y = f_2(u\,v) \quad z = f_3(u\,v).$$

Ad ogni punto $(x\,y\,z)$ corrisponderanno in generale $r \geq 1$ *coppie* u, v *incongrue rispetto ai periodi primitivi* delle f_1, f_2, f_3; diremo in tal caso che F è una *superficie iperellittica di rango* r.

Le superficie razionali e le rigate ellittiche si possono considerare sia come degenerazioni di superficie iperellittiche di rango 1, sia come superficie iperellittiche di rango $r > 1$.

Ma, nel seguito, parlando di superficie iperellittiche, escluderemo sempre codeste due classi di superficie.

Come è noto, i periodi primitivi delle funzioni f_1, f_2, f_3 si possono ridurre alla *forma normale*

$$\begin{matrix} 1 & 0 & g & h \\ 0 & \frac{1}{\delta} & h & g' \end{matrix},$$

ove δ è un intero positivo.

Quantunque questa riduzione si effettui (con sostituzioni lineari su u, v e sui periodi) in più modi diversi, l'intero positivo δ che qui figura, risulta sempre lo stesso; esso è un carattere del sistema delle funzioni f_1, f_2, f_3. Lo diremo il *divisore* di queste funzioni, ed F si chiamerà una *superficie iperellittica di divisore* δ.

2. Le superficie iperellittiche di rango 1 (talvolta considerate esclusivamente sotto il nome di « superficie iperellittiche ») hanno formato oggetto di classici lavori per parte del sig. Picard e del sig. Humbert. Il primo di questi autori le ha studiate come superficie dotate di un gruppo permutabile ∞^2 di trasformazioni birazionali in se stesse; perciò appunto tali superficie hanno ricevuto il nome di *superficie di Picard.*

Le superficie di Picard corrispondenti a un divisore δ qualsiasi, si possono costruire geometricamente nel modo seguente:

Si consideri la *superficie di Jacobi* F che rappresenta le coppie di punti di una curva di genere 2; questa è la più generale superficie di Picard di divisore 1.

Ora F ammette un gruppo continuo di trasformazioni birazionali in sè (trasformazioni di 2ª specie), fra cui vi è un numero finito di trasformazioni cicliche d'ordine δ. Ebbene, una trasformazione siffatta genera su F un'involuzione I_δ d'ordine δ; una qualsiasi superficie F_δ, i cui punti corrispondano biunivocamente ai gruppi di I_δ, è una superficie di Picard di divisore δ.

Tale costruzione fornisce tutte le superficie di Picard di divisore qualsiasi, e conduce subito ad illustrarne le note proprietà, sotto l'aspetto geometrico.

Essa conduce anche a proprietà nuove, fra cui sembra particolarmente importante la seguente (che tuttavia esige una dimostrazione un po' delicata):

Sopra una superficie di Picard a moduli generali, di divisore δ, *tutti i sistemi continui di curve si ottengono per moltiplicazione da un sistema continuo* $\infty^{\delta+1}\{C_\delta\}$ *di genere* $\delta+1$, *e grado* 2δ.

Ne segue in particolare che:

Una superficie di Picard di divisore $\delta > 3$, può trasformarsi in una superficie d'ordine 2δ senza curve eccezionali, ma non in una superficie senza curve eccezionali d'ordine $< 2\delta$.

Per $\delta = 3, 2$ si hanno superficie di Picard, senza curve eccezionali, d'ordine minimo 24 e 16 rispettivamente; per $\delta = 1$ l'ordine minimo di una superficie di Jacobi a moduli generali e senza curve eccezionali è 18, perchè la superficie d'ordine 8 le cui sezioni piane appartengono ad un sistema $|2C_1|$, si riduce ad una superficie del 4° ordine (di Kummer) contata due volte.

Le condizioni affinchè una superficie sia iperellittica di rango 1, sono state date da un teorema del sig. Picard. Uno di noi (Enriques) ha fatto vedere ch'esse possono tradursi come segue:

Affinchè una superficie sia iperellittica di rango 1, occorre e basta che i suoi generi (il genere numerico p_a, il genere geometrico p_g e il quadrigenere P_4) *abbiano i valori*

$$p_a = -1 \quad p_g = P_4 = 1 .$$

Riesce quindi interessante riconoscere che tali condizioni determinano infinite famiglie di superficie, dipendenti da un intero arbitrario (il divisore δ) e da tre parametri (moduli).

3. Lo studio delle superficie iperellittiche di rango $r > 1$, si riattacca a quello delle superficie di Picard, o in particolare delle superficie di Jacobi, mercè l'osservazione seguente:

Ogni superficie iperellittica di rango r e divisore δ corrisponde ad una involuzione d'ordine r sopra una superficie di Picard F_δ, e quindi ad una involuzione d'ordine $r\,\delta$ sopra una superficie di Jacobi.

Consideriamo l'involuzione I_r su F_δ che corrisponde ad una superficie iperellittica di rango r. Sussistono le due proprietà seguenti:

1) la I_r ha un numero finito (≥ 0) di coincidenze, se (come si è avvertito) si escludono dal novero delle superficie iperellittiche le superficie razionali e le rigate ellittiche;

2) la I_r non è composta coi gruppi di una involuzione I_d, generata da una trasformazione ciclica di 2ª specie di F_δ.

Orbene, da queste proprietà si trae che « l'involuzione I_r è generata da r trasformazioni birazionali della F_δ in se stessa, costituenti un gruppo finito d'ordine r ».

Si ha dunque il *teorema fondamentale*:

Ogni superficie iperellittica di rango $r > 1$ e divisore δ, corrisponde ad una involuzione generata da un gruppo di r trasformazioni birazionali sopra una superficie di Picard F_δ.

Cioè:

Sia $F(x\,y\,z) = 0$ *una superficie iperellittica, ed essendo x, y, z funzioni abeliane di due parametri u, v, accada che ad ogni gruppo di valori di x, y, z, corrispondano r coppie $(u\,v)$ incongrue rispetto ai periodi primitivi di queste funzioni*:

$$(u_1\,v_1) \quad (u_2\,v_2) \quad \ldots\ldots \quad (u_r\,v_r);$$

allora tali coppie saranno legate da $r-1$ sostituzioni lineari

$$\left.\begin{aligned} u_i &= a_i\,u_1 + b_i\,v_1 \\ v_i &= c_i\,u_1 + d_i\,v_1 \end{aligned}\right\} \quad (i = 2, 3, \ldots\ldots, r),$$

a coefficienti indipendenti da $(x\,y\,z)$.

Queste sostituzioni formano gruppo insieme alla sostituzione identica, e

le costanti a_i, b_i, c_i, d_i si possono esprimere mediante combinazioni lineari a coefficienti interi dei periodi.

La dimostrazione di questo teorema fondamentale è assai delicata, soprattutto perchè *non si può escludere a priori che l'involuzione* I_r *possegga dei punti fondamentali* appartenenti ad ∞^1 gruppi dell'involuzione. Indicheremo qui le grandi linee del procedimento dimostrativo che abbiamo seguito, e a tale scopo potremo riferirci al caso più semplice in cui la I_r è data sopra una superficie di Jacobi F.

Consideriamo su questa un sistema $\{C_1\} = \{C\}$ costituito da ∞^2 curve di genere due senza punti doppi, e costruiamo la curva K coniugata ad una generica C rispetto ad I_r, cioè il luogo dei gruppi di $r-1$ punti coniugati ai punti di C.

La dimostrazione del nostro teorema fondamentale si riconduce a stabilire che la K si compone di $r-1$ curve birazionalmente identiche a C. A priori invece si potrebbe supporre K irriducibile, o spezzata in meno di $r-1$ componenti.

Limitiamoci all'ipotesi che K sia irriducibile, ed indichiamo la via che da codesta ipotesi fa scaturire un assurdo, in relazione alle proprietà 1) 2) di I_r.

Se il sistema $\{K\}$ che viene descritto dalla curva K mentre C descrive $\{C\}$, è costituito da curve generalmente irriducibili, si possono fare due supposizioni:

a) questo sistema è trasformato in se medesimo dalle ∞^2 trasformazioni di 2ª specie di F;

b) esiste un sistema $\{\overline{K}\}$, più ampio di $\{K\}$, che contiene infinite curve birazionalmente identiche ad ogni K.

Ma la supposizione *a*) conduce a contraddire la proprietà 2), che innanzi abbiamo detto valere per I_r.

La supposizione *b*) porta a questo, che esiste una serie continua di curve $\overline{K}$ avente per limite una K. Costruiamo la curva coniugata ad una generica $\overline{K}$ della serie, rispetto ad I_r; sia L questa curva. Mentre $\overline{K}$ tende a K, L deve tendere alla curva $C + (r\text{-}2)K$. Ora mediante considerazioni di *Analysis situs*, si deduce di qui che L non può essere una curva irriducibile (cioè una superficie di Riemann *connessa*), perchè altrimenti qualcuno dei punti comuni a C, K, risulterebbe un punto di coincidenza di I_r, mentre (per la proprietá 1)) una C generica non contiene di tali punti. Un esame più approfondito mostra che L deve spezzarsi precisamente in una C ed in un'altra curva; ma allora $\overline{K}$ deve essere curva coniugata di una C, cioè appartenere a $\{K\}$, e si ricade nell'ipotesi *a*).

4. Il teorema fondamentale sopra espresso permette virtualmente di determinare tutte le famiglie birazionalmente distinte di superficie iperellittiche di rango $r > 1$. Queste superficie possono essere regolari o irregolari.

Le superficie iperellittiche irregolari di rango $r > 1$ sono superficie ellittiche, e, come facilmente si prova, contengono, oltrechè un fascio razionale di curve ellittiche, anche un fascio ellittico di curve parimente ellittiche.

Il rango delle superficie iperellittiche predette può valere $r = 2, 3, 4, 6$, giacchè esse si presentano come immagini di involuzioni cicliche d'ordine 2, 3, 4, 6. Si ottengono i tipi più semplici partendo da una superficie di Jacobi con due fasci di curve ellittiche unisecantisi (1) o dalla superficie di Jacobi che corrisponde ad una curva di genere 2 possedente un'involuzione singolare di 2° ordine.

A proposito delle superficie ellittiche contenenti due fasci di curve ellittiche si noti che esse si possono classificare, secondo i risultati di Enriques (2), in 4 famiglie alle quali appartengono appunto i 4 tipi suindicati.

I plurigeneri di codeste famiglie, secondo le formule di Enriques (§§ 8, 9) sono rispettivamente:

1) $p_a = -1, \quad p_g = 0, \quad P_2 = P_6 = 1$
2) $p_a = -1, \quad p_g = P_8 = 0, \quad P_3 = 1$
3) $p_a = -1, \quad p_g = P_6 = P_{10} = 0, \quad P_4 = 1$
4) $p_a = -1, \quad p_g = P_4 = P_{14} = 0, \quad P_6 = 1.$

Questi valori dei plurigeneri caratterizzano le superficie ellittiche possedenti due fasci di curve ellittiche.

Infatti, se una superficie ellittica contiene, accanto ad un fascio razionale di curve ellittiche, un fascio ellittico di curve di *genere maggiore d'uno*, si possono presentare 4 casi, corrispondentemente ai quali i generi hanno i valori indicati per le 4 famiglie suddette, eccezione fatta pei generi P_6, P_8, P_{10}, P_{14} che hanno valori > 1. Come si possa dedurre di quì un modo di *definire mediante caratteri le superficie iperellittiche irregolari*, è una questione su cui ci proponiamo di ritornare in un'altra Nota.

5. Le superficie iperellittiche irregolari di rango $r > 1$ (superficie ellittiche) dipendono per la prima famiglia da 2 moduli e per le altre da un modulo. Esse sono dunque superficie iperellittiche a *moduli particolari*. Quessto fatto rientra d'altronde nel seguente teorema, che consegue immediatamente dal teorema fondamentale del n. 3:

(1) La possibilità di uno di questi tipi, e precisamente di quello che corrisponde al gruppo generato da una sostituzione del tipo $\begin{cases} u' = u + \frac{1}{3} \\ v' = e^{\frac{2\pi i}{3}} v \end{cases}$, ci fu annunciata dai signori Bagnera e De Franchis prima che la nostra analisi si volgesse alle superficie iperellittiche irregolari.

(2) *Sulle superficie algebriche di genere geometrico zero* (Rendiconti del Circolo Mat. di Palermo, 1905).

Le superficie iperellittiche di rango $r > 1$ *a moduli generali, sono superficie regolari di rango 2, e di generi* $p_a = p_g = P_2 = \ldots = 1$.

Esse corrispondono alle involuzioni generate sopra superficie di Picard, da trasformazioni di 1ª specie:

$$u + u' = \text{cost}, \quad v + v' = \text{cost}.$$

È facile costruire i modelli di tali superficie per un divisore δ qualsiasi.

Si ottengono superficie di ordine 4δ in uno spazio $S_{2\delta+1}$, dotate di 16 punti doppi conici e di 16 iperpiani tangenti lungo curve razionali normali d'ordine 2δ, formanti una ben definita configurazione. Per $\delta = 1$ si ha, com'è noto, *la superficie di Kummer*; per $\delta = 2, 3$ si ottengono superficie di cui recentemente i sig.[i] Traynard e Remy hanno considerato le proiezioni nello spazio ordinario, in varie note pubblicate nei Comptes Rendus dal 1904 in poi.

6. Si tratta ora di determinare le superficie iperellittiche regolari di rango $r > 2$, le quali esistono soltanto per particolari valori dei moduli. Perciò occorre stabilire una completa classificazione delle superficie di Picard che ammettono trasformazioni birazionali (*singolari*) in se stesse all'infuori di quelle *ordinarie* di 1ª e 2ª specie, e classificare inoltre le diverse involuzioni che possono ottenersi sopra una medesima superficie di Picard, in corrispondenza a gruppi isomorfi di trasformazioni.

Una superficie di Picard può ammettere due specie diverse di trasformazioni singolari: *trasformazioni principali* o *di Hermite* e *trasformazioni di Humbert*. (Humbert riserva a queste soltanto il nome di « trasformazioni singolari »).

Riferiamoci, per semplicità di discorso, al caso delle superficie di Jacobi, essendo facile passare di qua al caso del divisore $\delta > 1$. Le trasformazioni di Hermite sono quelle che nascono da una *trasformazione birazionale della curva di genere due*, di cui la superficie di Jacobi rappresenta le coppie.

Si possono avere superficie iperellittiche di rango $r > 2$ corrispondenti ad involuzioni generate sopra una superficie di Jacobi (o di Picard) da gruppi di Hermite o da gruppi di Humbert. I due casi si distinguono come segue: *le superficie iperellittiche corrispondenti ai gruppi di Hermite ammettono una rappresentazione parametrica* PROPRIA *per mezzo di funzioni* Θ; cioè una rappresentazione

$$\varrho x_i = \Theta_i(u\,v) \quad (i = 1, 2, 3, \ldots), \tag{1}$$

tale che le equazioni (1) per valori dati delle coordinate omogenee x_i di un punto variabile sopra una di queste superficie, hanno in comune un *numero finito* di soluzioni $(u\,v)$ incongrue rispetto ai periodi.

All'opposto le superficie provenienti da gruppi di Humbert ammettono *rappresentazioni improprie* per mezzo delle Θ; cioè le equazioni (1) relative a queste superficie, hanno in comune infinite soluzioni fisse e un numero finito di soluzioni variabili colle x_i.

Una rappresentazione parametrica propria per una superficie iperellittica corrispondente ad un gruppo di Humbert, si ottiene mediante funzioni intermediarie.

Ciò posto, noi ci proponiamo di classificare le superficie iperellittiche di rango $r > 2$, che ammettono una rappresentazione parametrica propria mediante funzioni Θ. Ci riferiremo per semplicità al caso $\delta = 1$. Abbiamo dunque da considerare le superficie di Jacobi, che ammettono trasformazioni singolari principali in sè stesse. Ed occorre distinguere due casi: quello di una superficie di Jacobi corrispondente ad una curva di genere due irriducibile, ed il caso particolare della superficie con due fasci di curve ellittiche unisecantisi.

Ci limiteremo in questa Nota al 1° caso, rimandando la trattazione del 2° caso ad una ulteriore comunicazione.

Le superficie di Jacobi che ammettono trasformazioni singolari principali in sè stesse, risultano note dall'analisi di Bolza delle curve di genere due con trasformazioni in sè [1]. Ma alcuni fra i gruppi di Bolza conducono a superficie razionali o a rigate ellittiche, anzichè a vere superficie iperellittiche.

Sia data una superficie di Jacobi F che ammetta un gruppo di trasformazioni d'Hermite G_r d'ordine r, generante una involuzione I_r, e (in corrispondenza all'ipotesi che I_r sia di divisore 1) si supponga che G_r non contenga alcuna trasformazione ciclica di 2^a specie.

Si può costruire una superficie Φ immagine di I_r, col procedimento che segue:

Si consideri sopra F un sistema $\infty^2 \{C\} (= \{C_1\})$ di curve di genere due senza punti doppî (n. 2); le trasformazioni hermitiane di G_r *mutano questo sistema in sè stesso*, facendo corrispondere ad una curva generica C le curve $C', C'', .., C^{(r-1)}$ del medesimo sistema. Ebbene le curve

$$C + C' + C'' + \ldots + C^{(r-1)}$$

sono contenute tutte in un sistema lineare di grado $2r^2$ appartenente all'involuzione I_r. Quindi la superficie immagine di I_r contiene un sistema lineare di grado $2r$, di genere $r + 1$ e di dimensione pure $r + 1$.

Si può supporre che il suddetto sistema lineare (che è semplice) venga segato su Φ dagli iperpiani di un S_{r+1}, e si ha allora una superficie Φ_{2r} d'ordine $2r$, a sezioni iperpiane di genere $r + 1$ in S_{r+1}.

(1) Bolza, *On binary sextics with linear transformations into themselves* (American Journal of Mathematics, t. X, 1888).

Questa non è la superficie d'ordine minimo fra le immagini proiettive dell'involuzione I_r, ma si distingue per la circostanza di possedere un certo numero di punti doppî e d'iperpiani tangenti che formano una *configurazione massimamente simmetrica.*

Si ottengono punti doppî di Φ_{2r} in corrispondenza ai punti uniti delle trasformazioni di G_r su F, e iperpiani tangenti più volte lungo curve razionali, in corrispondenza alle curve C di $\{C\}$ unite per le suddette trasformazioni.

Si ottengono inoltre *gruppi di omografie che mutano in sè la* Φ_{2r}, in corrispondenza alle trasformazioni di 1ª e di 2ª specie che mutano in sè il gruppo dei punti uniti esistente sulla superficie F.

In tal modo si perviene ai seguenti risultati:

Le superficie iperellittiche regolari di rango $r > 1$ *e divisore* 1, *le quali ammettono una rappresentazione propria mediante funzioni* Θ *non riducibili a prodotti di* Θ *dipendenti da una sola variabile* (1), *sono superficie coi generi* 1, *le quali possono ricondursi birazionalmente ai seguenti tipi*:

1) $r = 2$: superficie Φ_4 di Kummer;

2) $r = 3$: superficie Φ_6 di ordine 6 in S_4, dotata di 9 punti biplanari ordinari e 9 iperpiani tangenti ciascuno lungo una conica contata tre volte. Le proprietà della configurazione costituita dai 9 punti e dalle 9 coniche, vengono espresse in modo completo da un simbolismo analogo a quello adottato da Humbert pei 16 punti e pei 16 piani singolari della superficie di Kummer.

Precisamente: indicati i punti coi simboli $(\alpha\,\alpha')$ e le coniche coi simboli $\alpha\,\alpha'$ $(\alpha, \alpha' = 1, 2, 3)$ si ha che:

Pel punto biplanare $(\alpha\,\alpha')$ passano le coniche $\alpha\beta'$, $\alpha\gamma'$, $\alpha'\beta$, $\alpha'\gamma$.	Sulla conica $\alpha\,\alpha'$ giacciono i punti $(\alpha\beta')$ $(\alpha\gamma')$ $(\alpha'\beta)$ $(\alpha'\gamma)$.

Delle 4 coniche per un punto doppio due toccano un piano tangente e due l'altro. Per due punti doppî possono passare due coniche o una sola, e due coniche possono avere comuni due punti doppî o uno solo.

La Φ_6 ammette un gruppo di 18 omografie: 9 involutorie e 9 cicliche di 3° ordine (compresa l'identità). Queste ultime formano un sottogruppo; ecc.

La Φ_6 è intersezione completa di una quadrica e di una varietà cubica. Anzi i 9 punti biplanari di Φ_6 son doppî per un fascio di varietà cubiche, tra le quali ve n'ha una con un 10° punto doppio. La cfg. dei 9 punti biplanari e delle 9 coniche, viene così a riconnettersi ad una cfg. già studiata da Segre e da Castelnuovo. Tutto ciò permette di scrivere le equazioni algebriche della superficie Φ_6.

(1) Con ciò si vengono ad escludere le superficie provenienti dalla particolare superficie di Jacobi con 2 fasci ellittici unisecantisi. Esamineremo in appresso tali superficie.

3) $r = 4$: superficie Φ_8 di ordine 8 in S_5, con 10 punti doppî, di cui 4 biplanari e 6 conici; ogni punto biplanare ha infinitamente vicino un altro punto doppio.

Alla cfg. dei 10 punti doppî, è legata una cfg. di 10 curve razionali, e cioè di 4 coniche e di 6 quartiche; lungo le coniche si hanno iperpiani con contatto di 3° ordine, lungo le quartiche iperpiani con contatto di 1° ordine.

Per brevità, ora e nel seguito, tralasceremo di enunciare le relazioni di appartenenza tra gli elementi della cfg.

4) $r = 6$: superficie Φ_{12} d'ordine 12 di S_7, con dieci punti doppi: 1 punto biplanare singolare, 4 punti biplanari ordinari, 5 punti conici. Al punto biplanare singolare sono infinitamente vicini due punti doppi, l'uno nell'intorno di 1° ordine e l'altro nell'intorno di 2° ordine. Alla cfg. dei punti doppi è legata una cfg. di 10 curve razionali, e cioè: 1 conica, 4 quartiche e 5 sestiche; lungo cui si hanno rispettivamente iperpiani con contatti di 5°, 2°, 1° ordine; ecc. ecc.

(Questi quattro tipi di superficie corrispondono a *gruppi ciclici* di Hermite sopra una superficie di Jacobi).

5) $r = 8$: *tre tipi distinti di superficie* Φ corrispondenti ad involuzioni generate sopra una superficie di Jacobi, da un gruppo di trasformazioni in isomorfismo [1, 2] col *gruppo diedrico:*

a) superficie Φ_{16} di ordine 16 dello spazio S_9, con 7 punti doppi: 4 punti uniplanari ordinari e tre punti conici.

Sulla Φ_{16} esiste una cfg. di 7 curve razionali: 6 quartiche e 1 curva dell'8° ordine, lungo le quali si hanno iperpiani con contatti di 3° e di 1° ordine.

In questo caso e nel successivo, a differenza dei precedenti, le proprietà della cfg., formata dai punti, non si associano per *dualità* alle proprietà della cfg. formata dalle curve.

b) Superficie Φ_{16} d'ordine 16 dello spazio S_9 con sette punti doppi e sette curve razionali; e cioè: 6 punti biplanari e 1 punto conico; 4 coniche e 3 curve dell'8° ordine.

Ognuno dei punti biplanari ha infinitamente vicino un punto doppio.

c) Superficie Φ_{16} d'ordine 16 dello spazio S_9, con 7 punti doppi e 7 curve razionali.

Dei punti doppî 6 sono biplanari con un punto doppio infinitamente vicino, il rimanente è conico. Delle curve 6 sono quartiche e la rimanente è dell'8° ordine. Le proprietà delle due cfg. di punti e di curve, si possono in tal caso associare secondo una certa legge di dualità.

6) $r = 24$: *tre tipi distinti di superficie* Φ corrispondenti ad involuzioni generate sopra una superficie di Jacobi da un gruppo di trasformazioni in isomorfismo [1, 2] col *gruppo tetraedrico:*

a) Superficie Φ_{48} d'ordine 48 dello spazio S_{25}, con 7 punti doppi e 7 curve razionali. Dei punti doppi uno è un punto uniplanare singolare (che ha un punto doppio infinitamente vicino in ciascuno degl' intorni di 1°, 2°, 3° ordine), uno è un punto uniplanare ordinario, 4 son punti biplanari ordinari e 1 è conico. Delle curve razionali 1 è dell'8° ordine, 2 del 12° e 4 del 16° ordine. Lungo queste curve si hanno iperpiani con contatti di 5°, 3°, 2° ordine.

b) Superficie Φ_{48} d'ordine 48 dello spazio S_{25} con 7 punti doppi e 7 curve razionali; e cioè: un punto biplanare avente 1 punto doppio infinitamente vicino in ciascuno degli intorni di 1° e di 2° ordine, due punti biplanari ognuno dei quali ha 1 sol punto doppio infinitamente vicino, 4 punti biplanari ordinari; quanto alle curve: 1 conica, 1 sestica, 4 curve di 16° ordine ed 1 di 24°; ecc. ecc.

c) Superficie Φ_{48} dello S_{25} con 7 punti doppi e 7 curve razionali. Dei punti doppi 1 è un punto biplanare singolare con due punti doppi successivi, due son punti biplanari singolari con un sol punto doppio succesivo e gli altri 4 son punti biplanari ordinari. Delle 7 curve 1 è dell'8° ordine, 2 del 12° e 4 del 16° ordine.

Tutte queste superficie si possono rappresentare (*per proiezione*) *su piani doppi* $\{z^2 = f_6(xy)\}$ *con sestica di diramazione.*

7. La configurazione dei punti doppi e degli iperpiani tangenti ad una Φ_{2r} vale a *caratterizzare le superficie iperellittiche regolari di rango r.*

Infatti data una Φ_{2r} che possegga la suddetta cfg. di punti e curve singolari, si riesce a costruire una superficie multipla di generi $p_a = -1$, $p_g = P_4 = 1$ rappresentata sulla Φ_{2r} contata r volte, la quale risulta (in questo caso) una superficie di Jacobi.

Si ottiene codesta costruzione per la superficie di Kummer

$$f(x_1 x_2 x_3 x_4) = 0 ,$$

considerando 4 piani tangenti lungo coniche, che costituiscano un tetraedro di Rosenhain; se questi piani sono

$$x_1 = 0 , x_2 = 0 , x_3 = 0 , x_4 = 0 ,$$

basta considerare la superficie dello spazio $S_4(x_1 x_2 x_3 x_4 x_5)$

$$f = 0 , \quad x_1 x_5 = \sqrt{x_1 x_2 x_3 x_4} .$$

Per la superficie Φ_6 di S_4 si procede analogamente considerando 3 iperpiani $x_1 = 0 , x_2 = 0 , x_3 = 0$ tangenti ad essa lungo coniche e comprendenti nel loro insieme i 9 punti biplanari. Basta quindi costruire la superficie rappresentata sulla Φ_6 contata 3 volte per mezzo del radicale

$$\sqrt[3]{x_1 x_2 x_3} ; \quad \text{ecc.}$$

8. Si possono pure assegnare in modo esplicito le sostituzioni lineari su u, v rappresentanti le trasformazioni birazionali che generano sulla superficie di Jacobi l'involuzione I_r immagine di una superficie Φ_{2r}.

Una volta conosciute tali sostituzioni lineari, si costruisce *la rappresentazione parametrica di ciascuna di queste superficie mediante funzioni* Θ.

Cosí p. e. la involuzione I_3 corrispondente al tipo 2° (superficie Φ_6 di S_4), è generata dalla sostituzione lineare ciclica del 3° ordine

$$(2) \qquad \begin{cases} u' = -\frac{1}{2}u - 3\,g\,v \\ v' = -3\,g'\,u - \frac{1}{2}v, \end{cases}$$

relativa alla superficie di Jacobi coi periodi

$$\begin{matrix} 1 & 0 & g & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & \frac{1}{2} & g' \end{matrix} \qquad \left(g\,g' = -\frac{1}{12}\right).$$

Una sezione iperpiana della superficie Φ_6 può rappresentarsi annullando una funzione $\Theta(u\,v)$ di 3° ordine; ma non già una funzione di 3° ordine arbitraria, sibbene una che sia trasformata in sè, a meno di un esponenziale, dalla sostituzione lineare (2). Scegliendo quindi cinque funzioni Θ di 3° ordine siffatte, tra di loro indipendenti, le coordinate omogenee di un punto di Φ_6 si possono assumere proporzionali a queste Θ, e in tal modo si ottiene la rappresentazione parametrica di Φ_6.

Le 9 coniche della superficie Φ_6 hanno per equazioni

$$\vartheta\left(u - \frac{\lambda}{3}, v - \frac{\mu}{3}\right) = 0 \quad (\lambda, \mu = 0, 1, 2),$$

ove $\vartheta(u, v)$ è la funzione theta normale di 1° ordine a caratteristica nulla (una delle 16 ϑ di Rosenhain).

Quanto ai punti doppi di Φ_6, essi si ottengono in corrispondenza alle seguenti coppie di valori di u, v:

$$(0,0)\left(0,\frac{1}{3}\right)\left(0,\frac{2}{3}\right)\left(\frac{1}{3},0\right)\left(\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right)\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3}\right)\left(\frac{2}{3},0\right)\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3}\right)\left(\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right).$$

Da ciò si deduce nuovamente il simbolismo già introdotto per esprimere le proprietà della cfg. di punti e coniche, esistente sulla superficie Φ_6 (n. 6).

Matematica. — *Corollari del teorema relativo al paragone fra due triangoli geodetici di uguali lati.* Nota del Corrispondente P. Pizzetti.

1. Date due superficie, o porzioni di superficie, $S_1\,S_2$, diremo per brevità di espressione che la curvatura (k) assoluta della S_1 è *generalmente maggiore* di quella (K) di S_2, quando la k sia, in ogni punto della S_1, *maggiore* o almeno *non minore* del *massimo* valore che assume la K in un punto qualsiasi della S_2 (escludiamo, naturalmente, il caso che le curvature delle due superficie siano costanti ed eguali fra loro).

Ho dimostrato in questi Rendiconti (seduta del 6 gennaio di quest'anno) che, in tale ipotesi, considerati due triangoli geodetici di eguali lati T_1, T_2, sulle S_1, S_2 rispettivamente, gli angoli di T_1 risultano maggiori dei corrispondenti di T_2. Deduco qui da questo teorema talune conseguenze relative al paragone di triangoli aventi in comune non già le lunghezze dei tre lati, ma bensì due lati e un angolo oppure un lato e due angoli, ed applico poi i risultati alla questione dell'*angolo di parallelismo* sopra una superficie qualunque a curvatura negativa.

Poniamo dapprima che la superficie S_1 sia a curvatura costante, uguale o maggiore della massima curvatura di S_2. Se quella curvatura è positiva, assumendola uguale all'*unità*, varranno pel triangolo geodetico sulla S_1 le relazioni differenziali

$$(1) \qquad da = \cos C \,.\, db + \cos B \,.\, dc + \operatorname{sen} b \,.\, \operatorname{sen} C \,.\, dA$$

$$(2) \qquad \operatorname{sen} a \,.\, dB = \operatorname{sen} C \,.\, db - \operatorname{sen} B \,.\, \cos a \,.\, dc - \operatorname{sen} b \,.\, \cos C \,.\, dA$$

$$(3) \qquad \operatorname{sen} B \,.\, \operatorname{sen} a \,.\, dc = dC + \cos a \,.\, dB + \cos b \,.\, dA\,.$$

Pel caso di una superficie S_1 a curvatura costante negativa $= -1$, varranno invece le:

$$(1') \qquad da = \cos C \,.\, db + \cos B \,.\, dc + \operatorname{sen ip} b \,.\, \operatorname{sen} C \,.\, dA$$

$$(2') \qquad \operatorname{sen ip} a \,.\, dB = \operatorname{sen} C \,.\, db - \operatorname{sen} B \,.\, \cos \operatorname{ip} a \,.\, dc - \operatorname{sen ip} b \,.\, \cos C \,.\, dA$$

$$(3') \qquad \operatorname{sen} B \,.\, \operatorname{sen ip} a \,.\, dc = -dC - \cos \operatorname{ip} a \,.\, dB - \cos \operatorname{ip} b \,.\, dA\,.$$

Nel caso di superficie a curvatura positiva, si intendono, in quel che segue, limitati i lati a una lunghezza non maggiore di $\pi : 2\sqrt{k_1}$ dove k_1 è il massimo della curvatura assoluta; pel caso di superficie a curvatura negativa nessuna limitazione di lunghezza è necessaria.

In ogni caso la somma di due angoli non potrà superare π. Questo è

ben noto pel caso di superficie a curvatura negativa. Per quelle a curvatura costante positiva la formula

$$(4) \qquad \operatorname{tang} \tfrac{1}{2}(B + C) = \operatorname{cotg} \tfrac{1}{2} A \frac{\cos \frac{1}{2}(b - c)}{\cos \frac{1}{2}(b + c)}$$

mostra che $\operatorname{tang} \frac{1}{2}(B + C)$ deve essere sempre positiva quando la lunghezza dei lati sia limitata come si è detto.

Paragone di due triangoli aventi uguali due coppie di lati, e gli angoli compresi.

2. Consideriamo sulla superficie $S_1 S_2$ i due triangoli $T_1(A_1 B_1 C_1)$ e $T_2(A_2 B_2 C_2)$ i quali abbiano i lati omonimi di egual lunghezza. La formola (1), oppure la (1'), dimostra che se, tenute fisse le lunghezze b e c si fa diminuire l'angolo compreso A, il 3° lato a diminuisce. Quanto agli altri due angoli, la formola (4) e l'altra

$$\operatorname{tang} \tfrac{1}{2}(B - C) = \operatorname{cotg} \tfrac{1}{2} A \frac{\operatorname{sen} \frac{1}{2}(b - c)}{\operatorname{sen} \frac{1}{2}(b + c)},$$

supposto $b > c$, dimostrano che i due angoli $B + C$, $B - C$ crescono al diminuire di A, se b e c restano invariati. Dunque il più grande (B) dei due angoli B e C deve crescere al diminuire di A. Quanto all'altro, C, la formola

$$\operatorname{sen} a \,.\, dC = - \cos B \operatorname{sen} c \,.\, dA,$$

(che si deduce dalla (2) ponendovi $db = dc = 0$ e scambiando poi fra loro le lettere b e c) dimostra che anche C deve crescere al diminuire di A, ogni qualvolta l'angolo B si sia, col suddetto accrescimento, conservato minore di un angolo retto.

Applichiamo queste osservazioni al triangolo T_1 nel quale faremo diminuire l'angolo A_1 fino a che esso si riduca uguale all'angolo corrispondente di T_2, e terremo invariati i lati adiacenti $A_1 B_1$, $A_1 C_1$. Osservando che gli angoli B_1 e C_1 di T_1 sono già maggiori di quelli corrisp. di T_2 potremo dire che: *se sulle due superficie* $S_1 S_2$, *definite nel numero precedente, consideriamo due triangoli geodetici* T_1', T_2 *aventi due lati* (b, c) *eguali a due lati e gli angoli compresi* (A) *pure eguali, il terzo lato* (a) *di* T_1' *sarà minore del corrispondente di* T_2, *e il più grande* (B) *degli altri due angoli in* T_1' *sarà maggiore del corrispondente di* T_2. *Quanto al 3° angolo* (C) *esso sarà pur maggiore del corrispondente di* T_2, *se l'angolo precedentemente nominato* (B) *di* T_1' *è minore di un retto.*

Paragone di due triangoli aventi un lato uguale ad un lato e le coppie di angoli adiacenti uguali.

3. Assunti, come sopra, i due triangoli di uguali lati T_1, T_2 sulle due superficie, facciamo diminuire gli angoli A_1, B_1 di T_1 fino a ridurli uguali ai corrispondenti di T_2, e teniamo invariato il lato c. Per la formola (3) l'angolo C crescerà, e per le formole

$$(5) \qquad \begin{aligned} \operatorname{sen} a \,.\, d\mathrm{B} &= \operatorname{sen} \mathrm{C} \,.\, db - \cos \mathrm{C} \,.\, \operatorname{sen} b \,.\, d\mathrm{A} \\ \operatorname{sen} b \,.\, d\mathrm{A} &= \operatorname{sen} \mathrm{C} \,.\, da - \cos \mathrm{C} \,.\, \operatorname{sen} a \,.\, d\mathrm{B} \end{aligned}$$

la prima delle quali è ottenuta dalla (2) ponendovi $dc = 0$, e la seconda dalla (5) collo scambio delle lettere a e b, diminuiranno i lati a e b se, col detto accrescimento, l'angolo C si mantiene minore di un retto. Dunque: *se sulle superficie* S_1, S_2, *definite c. s., si considerano due triangoli geodetici* T_1', T_2 *aventi due coppie di angoli uguali e i lati compresi pure uguali, il 3° angolo di* T_1' *sarà maggiore del corrispondente in* T_2; *e, se questo 3° angolo di* T_1' *è minore di un retto, gli altri due lati di* T_1' *risulteranno minori dei corrispondenti del 2°.*

In questo numero e nel precedente abbiamo sempre applicate alla superficie S_1, le formole spettanti alle superficie a curvatura positiva. Le formole analoghe pel caso della curvatura negativa conducono agli stessi risultati quando la S_1 sia a curvatura costante negativa.

4. Pel paragone di due triangoli geodetici descritti sopra due superficie S_1, S_2 la prima delle quali abbia la curvatura comunque variabile, e la seconda abbia la curvatura costante, uguale o minore della minima curvatura di S_1, valgono ragionamenti e risultati analoghi a quelli enunciati nei due numeri precedenti; soltanto va invertito il senso delle disuguaglianze.

Se ora si hanno due superficie S_1 S_2 entrambe a curvatura variabile e nelle condizioni enunciate al principio del n. 1, si potrà considerare una superficie S_0 la cui curvatura sia costante ed abbia un valore compreso fra la *minima* di S_1 e la *massima* di S_2. Il paragone di un triangolo geodetico della S_1 con uno della S_0, e di questo con un triangolo della S_2, conduce ovviamente al paragone fra due triangoli geodetici descritti sulle S_1, S_2. Gli enunciati dei due numeri precedenti valgono quindi anche pel caso in cui le due superficie S_1 S_2 siano a curvatura variabile, sempre nella ipotesi che la curvatura di S_1 sia generalmente maggiore di quella di S_2.

Angolo di parallelismo sopra una superficie a curvatura negativa.

5. Della relazione dimostrata nel n. 3 facciamo applicazione per determinare due limiti fra i quali dev'essere compreso *l'angolo di parallelismo* sopra una qualunque superficie a curvatura negativa.

Sia S una tal superficie; indichiamo con $k_1\, k_2$ il massimo e il minimo (algebrici) della curvatura assoluta di essa. Indichiamo con S_1, S_2 le pseudosfere di curvatura k_1, k_2 rispettivamente. Sulle tre superficie consideriamo i triangoli geodetici

$$A_1 B_1 C_1 \quad , \quad A B C \quad , \quad A_2 B_2 C_2$$

rettangoli in A_1, A, A_2 e tali che

$$A_1 B_1 = AB = A_2 B_2 = \sigma$$
$$\text{angolo } B_1 = \text{angolo } B = \text{angolo } B_2 .$$

Pel risultato del n. 3 $\left(\text{gli angoli } C_1, C, C_2 \text{ sono qui certamente } < \frac{\pi}{2}\right)$ avremo

$$A_1 C_1 < AC < A_2 C_2 . \tag{6}$$

Poniamo ora che sulle tre superficie gli angoli B_1, B, B_2, rimanendo fra loro eguali, vadano crescendo. Per la (7) il lato AC non può mantenersi di grandezza finita quando $A_1 C_1$ cresca oltre ogni limite. Quindi AC diverrà infinitamente grande per un valore dell'angolo B, che sarà *minore* o *al più uguale* all'angolo di parallelismo, spettante al segmento σ sulla S_1 e definito dalla relazione

$$\operatorname{cotg} \beta_1 = \operatorname{sen} \operatorname{ip} (\sigma \sqrt{-k_1}) . \tag{7}$$

Similmente, per la (6), il lato AC non potrà divenire infinitamente grande, se anche $A_2 C_2$ non cresce oltre ogni limite; vale a dire la AC diverrà infinita soltanto per un valore dell'angolo B che sarà *maggiore* o *almeno uguale* all'angolo β_2 di parallelismo spettante al segmento σ sulla S_2 e definito da

$$\operatorname{cotg} \beta_2 = \operatorname{sen} \operatorname{ip} (\sigma \sqrt{-k_2}) . \tag{8}$$

Concludiamo dunque che, *data sulla* S *una geodetica g e un punto* P *a distanza geodetica* σ *dalla g, l'angolo* β *di parallelismo nel punto* P *rispetto alla geodetica g, sarà limitato dalle disuguaglianze*

$$\beta_1 \geq \beta \geq \beta_2$$

dove β_1 *e* β_2 *sono definiti dalle* (7) (8). *Le* k_1, k_2 *indicano il massimo e il minimo della curvatura assoluta in* S.

6. Verifichiamo le disuguaglianze ora trovate, in un caso semplice. Sull'iperboloide rigato di rotazione, la cui equazione è

$$x^2 + y^2 - \frac{z^2}{e^2 - 1} = a^2$$

consideriamo un punto M del parallelo di raggio r_0, e chiamiamo φ_0 l'an-

golo $\left(<\frac{\pi}{2}\right)$ che la normale alla superficie in M fa col piano dell'equatore. Avremo

$$r_0 = \frac{a\cos\varphi_0}{\sqrt{1-e^2\operatorname{sen}^2\varphi_0}},$$

sicchè se indichiamo con β_0 l'angolo $\left(<\frac{\pi}{2}\right)$ definito dalla formola

$$\operatorname{sen}\beta_0 = \frac{a}{r_0},$$

avremo

$$\operatorname{cotg}\beta_0 = \operatorname{sen}\varphi_0\sqrt{\frac{e^2-1}{1-e^2\operatorname{sen}^2\varphi_0}}. \tag{8}$$

Chiamiamo β l'angolo $\left(<\frac{\pi}{2}\right)$ che una geodetica g uscente da M fa col meridiamo in M (percorso da M verso il circolo di gola). È facile verificare, per mezzo delle note equazioni delle geodetiche sulle superficie di risoluzione, che la geodetica g *incontra* o *non incontra* il circolo di gola ($r = a$), secondo che β è *minore* o *maggiore* di β_0. In particolare se $\beta = \beta_0$ la g risulta assintotica al circolo ora detto. Quindi il β_0 definito dalla (8) è l'angolo di parallelismo del punto M rispetto al circolo di gola.

D'altra parte nella zona compresa fra il parallelo r_0 e il circolo di gola la curvatura dell'iperboloide varia tra i limiti

$$\frac{-(1-e^2\operatorname{sen}^2\varphi_0)^2}{a^2(e^2-1)} \quad \text{e} \quad \frac{-1}{a^2(e^2-1)}.$$

Quindi, secondo il numero precedente, dovrà aversi

$$\operatorname{sen}\text{ip}\frac{\sigma}{a\sqrt{e^2-1}} > \operatorname{cotg}\beta_0 > \operatorname{sen}\text{ip}\frac{\sigma(1-e^2\operatorname{sen}^2\varphi_0)}{a\sqrt{e^2-1}}, \tag{9}$$

dove

$$\sigma = \int_0^{\varphi_0}\frac{a(e^2-1)\,d\varphi}{(1-e^2\operatorname{sen}^2\varphi)^{3/2}} \tag{10}$$

esprime l'arco di meridiano compreso fra il punto M e il circolo di gola. Dalla (10) si ha facilmente

$$\sigma > a(e^2-1)\int_0^{\varphi_0}\frac{\cos\varphi\,.\,d\varphi}{(1-e^2\operatorname{sen}^3\varphi)^{3/2}} = \frac{a(e^2-1)\operatorname{sen}\varphi_0}{\sqrt{1-e^2\operatorname{sen}^2\varphi_0}}$$

e quindi

$$\operatorname{sen}\text{ip}\frac{\sigma}{a\sqrt{e^2-1}} > \frac{\sigma}{a\sqrt{e^2-1}} > \frac{\operatorname{sen}\varphi_0\sqrt{e^2-1}}{\sqrt{1-e^2\operatorname{sen}^2\varphi_0}}.$$

Così la prima delle disuguaglianze (9) è dimostrata.

Riguardo alla seconda si osservi che

$$\sigma < \frac{a(e^2-1)}{\cos\varphi_0}\int_0^{\varphi_0}\frac{\cos\varphi\,.\,d\varphi}{(1-e^2\,\mathrm{sen}^2\,\varphi)^{3/2}} = \frac{a(e^2-1)\,\mathrm{tang}\,\varphi_0}{\sqrt{1-e^2\,\mathrm{sen}^2\,\varphi_0}}$$

e che

$$\mathrm{sen\,ip}\,x < \frac{x}{\sqrt{1-x^2}} \qquad \text{per } x>0;$$

quindi

$$\mathrm{sen\,ip}\,\frac{\sigma(1-e^2\,\mathrm{sen}^2\,\varphi_0)}{a\sqrt{e^2-1}} < \mathrm{sen\,ip}\,[\mathrm{tang}\,\varphi_0\sqrt{e^2-1}\,\sqrt{1-e^2\,\mathrm{sen}^2\,\varphi_0}] <$$

$$< \frac{\mathrm{sen}\,\varphi_0\sqrt{e^2-1}\,\sqrt{1-e^2\,\mathrm{sen}^2\,\varphi_0}}{\sqrt{1-e^2\,\mathrm{sen}^2\,\varphi_0-e^2\,\mathrm{sen}^4\,\varphi_0+e^4\,\mathrm{sen}^4\,\varphi_0}}\,.$$

L'ultima frazione si accrescerà se sotto al segno radicale nel denominatore si aggiunge il termine $-e^2\,\mathrm{sen}^2\,\varphi_0\cos^2\varphi_0$. Ma in questo modo la detta frazione diventa

$$\frac{\mathrm{sen}\,\varphi_0\sqrt{e^2-1}}{\sqrt{1-e^2\,\mathrm{sen}^2\,\varphi_0}}\,.$$

La seconda delle disuguaglianze (9) è così dimostrata.

ERRATA-CORRIGE.

Nella mia Nota pubblicata nel fascicolo 3 febbraio di questi Rendiconti debbono farsi le seguenti correzioni:

a pag. 152 linea 22 invece di A, A′ si legga C, C′
» » » 29 » *b*, *c* » *a*, *b*.

Geodesia. — *Determinazioni astronomiche di latitudine e di azimut eseguite a Oderzo, Col Brombolo e Calalzo nel 1904.* Nota del Corrispondente V. Reina.

Le determinazioni qui riferite vennero effettuate in proseguimento della livellazione astronomica iniziata fino dal 1898 lungo il meridiano di Roma. Lo strumento usato fu sempre l'Universale Bamberg appartenente al Gabinetto di Geodesia della Scuola per gli Ingegneri di Roma, ed i metodi impiegati quelli descritti nelle precedenti pubblicazioni (1).

Stazione di Oderzo.

Il punto trigonometrico è costituito dall'asse del campanile della Chiesa parrocchiale. Non essendo possibile fare stazione in centro, si eresse un pi-

(1) Cfr. la pubblicazione riassuntiva: *Determinazioni astronomiche di latitudine e di azimut eseguite lungo il meridiano di Roma.* R. Comm. Geod. Ital., Firenze 1903.

lastro in un fondo di proprietà del sig. Gasparinetti Alessandro. Il collegamento al centro trigonometrico si fece in doppio modo, misurando due basi spiccantisi dal pilastro di osservazione, e misurando gli angoli dei due triangoli determinati da esse e dal centro trigonometrico. L'azimut della direzione al centro venne letto sul cerchio orizzontale dello stesso Universale Bamberg, orientato astronomicamente durante le osservazioni. Le coordinate polari del punto di stazione rispetto al centro trigonometrico risultarono

$$e = 220^{m}.71 \qquad \alpha = 250°.37'.58''$$

Le operazioni durarono dal 6 al 19 luglio 1904, favorite da buon tempo.

Determinazione della latitudine. — Si osservarono i passaggi meridiani di 60 stelle del B. A. J., divise in 6 gruppi di 10 stelle ciascuno, ruotando il cerchio zenitale di 45° da una sera all'altra. Nella formazione dei gruppi si osservarono strettamente le norme esposte nella pubblicazione sopra citata. Alle declinazioni vennero applicate le *correzioni definitive* di Auwers. I risultati ottenuti per la latitudine sono riassunti nel seguente specchio:

Gruppi	Posizioni del cerchio zenitale					Medie	Numero delle osservazioni
	0°	45°	90°	135°	180°		
	45°.46′						
I	46″.05 (1)	45″.80 (1)	45″.90	45″.77	46″.04 (3)	45°.46′.45″.90	45
II	46. 00 (2)	45. 84 (2)	46. 22	46. 33	46. 48	46. 19	46
III	46. 13	46. 00	45. 74 (1)	46. 43 (2)	45. 99	46. 05	47
IV	46. 25 (1)	46. 33	45. 86 (1)	45. 83	47. 07	46. 28	48
V	47. 23	46. 63	46. 09	45. 86 (2)	47. 04	46. 60	48
VI	46. 56 (3)	46. 08	45. 86	45. 78	46. 04	46. 03	47
Medie . .	46. 38	46. 13	45. 95	45. 99	46. 46	45. 46. 46. 175	281

Nel fare le medie registrate nella penultima colonna (latitudini corrispondenti ai singoli gruppi di stelle) e nell'ultima riga (latitudini corrispondenti alle diverse posizioni del cerchio zenitale) si è attribuito ai valori dello specchio il peso 10 (numero delle stelle da cui proviene ognuno di tali valori) tranne a quelli segnati con (1), (2), (3) a cui si fecero corrispondere i pesi 9, 8, 7 rispettivamente, perchè provenienti da gruppi incompleti.

Se alla latitudine finale del pilastro di osservazione

$$\varphi = 45°.46'.46''.175$$

si applica la riduzione in centro

$$\Delta\varphi = -\frac{e \cos \alpha}{\varrho \text{ arc } 1''} = +2''.371$$

si ottiene per la latitudine di Oderzo (centro), come risultato di 281 osservazioni meridiane di 60 stelle fondamentali,

$$\varphi = 45°.46'.48''.55 \qquad m = 0''.07$$

(Epoca 1904. 52).

Determinazione dell' azimut della direzione Oderzo-M. Cavallo. — L'apparato diottrico, fungente da mira notturna, venne collocato sul segnale geodetico di M. Cavallo (2251^m) ricostrutto sul centrino interrato dall' Ist. Geogr. Mil. — La quota sul mare dello strumento essendo di 16^m, e la distanza della mira di 38650^m, il suo angolo zenitale risultò di 86°.50'.

Il metodo usato fu quello della misura dell'angolo fra la mira e la Polaré.

Le correzioni del cronometro d'osservazione (Kullberg) vennero determinate col metodo di Döllen, e sono date nel seguente specchietto:

17	luglio	1904	a $15^h.27^m$	$+ 1^m.11^s.91$
»	»		23. 00	1. 12. 30
18	»		15. 27	1. 12. 95
»	»		23. 45	1. 13. 51
19	»		15. 27	1. 14. 10

I valori dell'azimut risultanti dalle diverse serie (costituita ciascuna da 4 determinazioni singole) sono riassunti nello specchio seguente. A metà delle operazioni il cannocchiale venne invertito sui cuscinetti per eliminare l' influenza della ineguaglianza dei perni.

Data	Posizione del Cerchio	A	c_m	c_*	$c_m - c_*$	Espressioni differenziali
1904						
17 luglio	0°	0°.44'.48''.06	— 6''.1	— 8''.0	+ 1''.9	$dA = -0.34\,d\alpha - 0.91\,d\delta + 0.02\,d\varphi$
»	»	47. 32	6. 2	8. 3	2. 1	− 0.28 − 1.09 + 0.02
»	30	46. 30	5. 6	7. 8	2. 2	− 0.15 − 1.35 + 0.03
»	»	47. 02	4. 7	8. 4	3. 7	− 0.06 − 1.42 + 0.03
»	60	49. 13	5. 3	9. 0	3. 7	+ 0.04 − 1.43 + 0.03
»	»	47. 52	6. 4	8. 6	2. 2	+ 0.12 − 1.39 + 0,03
»	90	49. 74	6. 7	8. 6	1. 9	+ 0.22 − 1.27 + 0.03
»	»	50. 14	6. 7	8. 9	2. 2	+ 0.28 − 1.14 + 0.02
18 »	120	48. 07	5. 7	8. 1	2. 4	− 0.34 − 0.90 + 0.02
»	»	48. 28	5. 7	8. 8	3. 1	− 0.29 − 1.07 + 0.02
»	150	45. 44	1. 4	3. 5	2. 1	− 0.14 − 1.35 + 0.03
»	»	47. 29	0. 7	2. 9	2. 2	− 0.05 − 1.42 + 0.03
»	345	49. 49	0. 4	4. 3	3. 9	+ 0.06 − 1.43 + 0.03
»	»	49. 94	0. 9	4. 6	3. 7	+ 0.14 − 1.38 + 0.03
»	15	51. 24	1. 3	2. 4	1. 1	+ 0.22 − 1.26 + 0.03
»	»	49. 93	2. 0	3. 7	1. 7	+ 0.30 − 1.11 + 0.02
»	45	50. 15	1. 9	3. 8	1. 9	+ 0.37 − 0.88 + 0.02
19 »	»	47. 80	2. 7	3. 9	1. 2	− 0.35 − 0.88 + 0.02
»	75	45. 94	4. 0	4. 2	0. 2	− 0.30 − 1.03 + 0.02

Le costanti di collimazione c_m e c_* vennero determinate separatamente in corrispondenza ai puntamenti della mira e della Polare rispettivamente. Il 19 luglio le osservazioni furono interrotte dalla sparizione della mira, che non ricomparve più in tutta la notte.

La media dei valori della 3ª colonna dà:

$$A = 0^{\circ}.44'.48''.36.$$

Applicando a questo valore

la correzione per il centramento della direzione. . . .	$= -18'.26''.03$
e la correzione per la convergenza dei meridiani . . .	$= +\ 6.\ 91$
	$-18.\ 19.\ 12$

si trova il risultato finale (media di 78 determinazioni):

Azimut della direzione Oderzo-M. Cavallo

$$A = 0^{\circ}.26'.29''.24 \qquad m = 0''.35$$

(Epoca 1904.54)

$$dA = -0.03\, d\alpha - 1.19\, d\delta + 0.03\, d\varphi$$

Alla partenza da Roma si era divisato di fare una seconda stazione astronomica sul punto geodetico di 1° ordine M. Cavallo (2251^m), ma le difficoltà incontrate nel trasportarvi l'apparato diottrico, persuasero che sarebbe stato imprudente inerpicare su per quei ripidi canaloni le casse pesanti di uno strumento delicato quale è l'Universale Bamberg. Si pensò allora di sostituirvi due punti trigonometrici di ordine inferiore (3° ordine) disposti presso a poco sulla stessa linea meridiana, cioè Col Brombolo nelle prealpi dolomitiche e Calalzo di Cadore nel centro delle Alpi dolomitiche. Avuto però riguardo alla minore esattezza nella determinazione geodetica di questi punti, si dovettero escludere le osservazioni di azimut, determinandosi la sola latitudine.

Stazione di Col Brombolo.

Il segnale geodetico, costituito da una piramide di grosse pietre, venne trovato in buono stato. Il pilastro d'osservazione, in pietre mattoni e calce, venne eretto poco discosto, in una posizione dove la roccia presentava un ripiano. Le coordinate polari della stazione rispetto al centro trigonometrico, risultarono

$$e = 47.^m.67 \qquad \alpha = 37^{\circ}.35'.10''.$$

Deducendo dalla altitudine del segnale (1345^m.0 al suolo) la differenza di livello del centro dello strumento, si ottenne per l'altitudine di questo 1332^m.6.

Le osservazioni durarono dal 23 al 29 luglio, spesso interrotte dalle nebbie.

Si osservarono i passaggi meridiani di 60 stelle del B. A. J. divise in 6 gruppi di 10 stelle ciascuno, ruotando il Cerchio zenitale di 45° gradi da una sera all'altra.

I risultati ottenuti sono riassunti nel seguente specchio:

Gruppi	Posizioni del cerchio zenitale					Medie	Numero delle osservazioni
	0°	45°	90°	135°	180°		
	46°.01′						
I	37″.08 (3)	38″.10	37″.76 (1)	37″.71 (1)	36″.87 (4)	46°.01′.37″.59	41
II	37. 05 (1)	37. 61 (3)	37. 23	36. 86 (1)	—	37. 16	35
III	37. 63	36. 84 (3)	37. 35	37. 42 (1)	37. 27	37. 32	47
IV	37. 39	37. 93 (3)	37. 30 (1)	37. 99	37. 32 (1)	37. 58	46
V	36. 81	37. 00	37. 60	38. 16	—	37. 39	40
VI	37. 12 (3)	36. 34 (5)	37. 78 (1)	38. 28	—	37. 55	32
Medie . .	37. 19	37. 38	37. 50	37. 76	37. 19	46. 01. 37. 43	241

Nel fare le medie registrate nella penultima colonna e nell'ultima riga, ai valori segnati con (1), (2), (3), (4), (5) si attribuirono i pesi 9, 8, 7, 6, 5 rispettivamente, perchè provenienti da gruppi osservati incompletamente.

Applicando alla latitudine finale del pilastro d'osservazione

$$\varphi = 46°.01'.37''.43$$

la riduzione in centro

$$\Delta\varphi = -1''.22$$

si ottiene per la latitudine di Col Brombolo (centro), come risultato di 241 osservazioni meridiane di 60 stelle fondamentali,

$$\varphi = \mathbf{46°.01'.36''.21} \qquad m = 0''.09$$

(Epoca 1904. 56)

Stazione di Calalzo.

Il centro trigonometrico è costituito dall'asse del campaniletto della chiesa parrocchiale. Il pilastro d'osservazione in mattoni e gesso venne eretto in un piazzaletto laterale alla chiesa, basandolo sugli avanzi affioranti di un antico muro. Largo di facilitazioni mi fu il parroco D. Antonio Del Monego al quale porgo vivi ringraziamenti.

La stazione venne al solito collegata al centro per mezzo di due triangoli dei quali si misurarono le basi. Le sue coordinate polari rispetto al centro risultarono:

$$e = 6^{m}.401 \qquad \alpha = 137°.08'.10''.$$

La quota sul mare del centro dello strumento risultò di $807^{m}.28$.

Le osservazioni durarono dal 1° al 12 agosto contrariate da tempo piovoso. Si osservarono anche quì 6 gruppi di 10 stelle ciascuno, tutte tolte dal B. A. J., in quattro posizioni del Cerchio zenitale ruotate l'una rispetto all'altra di 45°.

I risultati ottenuti sono quì riassunti:

Gruppi	Posizioni del Cerchio zenitale				Medie	Numero delle osservazioni
	0°	45°	90°	135°		
	46°.26′					
I	46″.17 (4)	46.″17	46″.17 (1)	46″.34 (1)	46°.26′.46″.22	34
II	45. 47 (2)	45. 22	45. 58 (1)	46. 31 (3)	45. 60	34
III	46. 70	45. 56	45. 57 (3)	45. 65	45. 89	37
IV	46. 34 (1)	46. 01 (1)	46. 37	45. 82	46. 14	38
V	46. 21 (1)	46. 28	46. 22 (2)	46. 51	46. 31	37
VI	46. 37 (2)	46. 50 (2)	46. 05	46. 17	46. 25	36
Medie . .	46. 23	45. 94	46. 01	46. 12	46. 26. 46. 07	216

Se alla latitudine finale del pilastro d'osservazione

$$\varphi = 46°.26'.46''.07$$

si applica la correzione per la riduzione in centro

$$\Delta\varphi = +\,0''.152$$

si ottiene per la latitudine di Calalzo (centro), come risultato di 216 osservazioni meridiane di 60 stelle fondamentali,

$$\varphi = \mathbf{46°.26'.46''.22} \qquad m = 0''.08$$

(Epoca 1904. 59).

Astronomia. — *Osservazioni della nuova cometa 1907 a Giacobini fatte all'equatoriale Steinheil-Cavignato del R. Osservatorio al Collegio Romano.* Nota del Socio E. Millosevich.

La cometa fu scoperta il 9 marzo a Nizza dall'astronomo Giacobini. Oggetto minuto e poco lucente. Nucleo $11^m,5$; testa $= 12''$. L'astro s'allontana dal sole, il passaggio al perielio essendo occorso agli ultimi di marzo, e si allontana anche dalla terra, così che fra breve sarà un oggetto che si osserverà solo coi grossi cannocchiali.

(1) peso 9, (2) peso 8, (3) peso 7, (4) peso 6.

Ecco la serie delle osservazioni fatte a Roma.

Data	T. m. Roma (C.R.)	α apparente cometa	δ apparente cometa
1907 marzo 11	$8^h50^m53^s$	$6^h58^m56^s.68$ (9. 107)	— 16° 31′20″.2 (0. 869)
» 12	8 0 56	6 56 19. 77 (8. 633)	— 15 37 34. 4 (0. 868)
» 13	7 44 35	6 53 45. 83 (8. 367)	— 14 43 33. 9 (0. 864)
» 15	7 51 42	6 48 53. 64 (8. 792)	— 12 56 23. 1 (0. 855)
» 16	7 59 21	6 46 37. 48 (8. 946)	— 12 4 13. 5 (0. 849)
» 18	8 18 45	6 42 22. 39 (9. 167)	— 10 23 2. 7 (0. 837)
» 21	8 0 58	6 36 46. 77 (9. 200)	. . . . .
» 21	8 10 23	. . . . .	— 8 0 35. 9 (0. 821)
» 21	8 20 13	6 36 45. 24 (9. 285)	. . . . .
» 22	9 4 37	6 34 59. 39 (9. 420)	— 7 13 31. 4 (0. 810)
» 31	8 22 8	6 23 4. 80 (9. 427)	— 1 11 42. 9 (0. 775)
1907 aprile 6	8 3 24	6 17 49. 16 (9. 452)	+ 2 8 39. 9 (0. 752)

La prima posizione fu fatta da me; tutte le altre spettano all'astronomo assistente dott. Giovanni Zappa.

Chimica. — *Sul colore azzurro dello zolfo e di taluni suoi composti.* Nota del Socio E. Paternò e di A. Mazzucchelli.

Alcuni anni addietro, uno di noi, avendo avuto occasione di fondere del solfocianato potassico, osservò che innalzando la temperatura il liquido si colorava in azzurro, che andava mano mano diventando più intenso, sino ad assumere il colore indaco oscuro, e che tale colorazione si manteneva soltanto a temperatura elevata. Quantunque i trattati di chimica inorganica anche estesi, non facciano cenno di tale fenomeno, pure ci fu facile riscontrare che esso era stato notato da C. Nöllner (1) sin dal 1858, e che nel 1901 Giles (2) faceva come nuova la stessa osservazione, e che il fenomeno era stato anche studiato più recentemente da F. Knapp (3) e da Milbauer (4).

Questa colorazione azzurra che assume il solfocianato, unita ai fatti noti che parecchi composti dello zolfo sono colorati in azzurro, ci ha spinto a studiare più da presso l'argomento nella speranza di rintracciare la causa di questa predilezione dello zolfo.

Intorno a questo argomento si raggruppano i seguenti studî:

1. Varietà azzurra dello zolfo.
2. Colore azzurro dell'oltremare.
3. Colore azzurro del sesquiossido di zolfo.
4. Colore azzurro del solfocianato potassico.
5. Colore azzurro di taluni composti organici solforati.

(1) Pogg. Annalen, XCVIII, 189, e Annalen d. Ch. CVIII, p. 8.
(2) Chemical News, t. 83, pag. 61.
(3) J. Prak. Chem., 38, pag. 48 (1888).
(4) Zeitschrift f. anorg. Chem., t. XLII, pag. 433 (1904) e t. XLIX, pag. 46 (1906).

Per quanto concerne l'oltremare, il suo colore azzurro è stato da molti attribuito allo zolfo libero, ed il Nöllner nella Memoria citata lo attribuisce con insistenza ad uno speciale stato di aggregazione di questo elemento. Più recentemente Knapp (1) ha creduto di confermare questo modo di vedere, e spiega con la presenza di una varietà di zolfo azzurro, non solo il colore dell'oltremare, e la colorazione che prende il solfocianato riscaldato, ma anche quella del borace e del cloruro di sodio fusi con solfuro di sodio o con zolfo. Noi invece ci avviciniamo al pensiero di R. Hofmann (2) che non solo non può sostenersi che nell'oltremare sia contenuto lo zolfo libero in una speciale modificazione allotropica, ma neanche è lecito dire in quale forma di combinazione lo zolfo si trovi nell'oltremare.

Che nell'oltremare lo zolfo non sia contenuto allo stato libero ci sembra confermato dal fatto, da noi accertato, che esso rimane azzurro anche se riscaldato per un certo tempo al rosso vivo, sebbene, prolungando ulteriormente l'azione del calore, la massa si scolori per assumere poi un colore bruno quando si scalda fino a fusione. Le modificazioni allotropiche dei corpi semplici non resistono ordinariamente alle alte temperature, ed il fosforo rosso ad es. ritorna facilmente a fosforo giallo. Comprendiamo che la cosa non può tuttavia dirsi impossibile, ma è certamente improbabile. È evidente che il carbonio, nelle diverse modificazioni che noi conosciamo, si trova in condizioni di una assai complessa aggregazione molecolare, e che se potesse ottenersi in uno stato in cui la molecola fosse costituita dall'aggruppamento di pochi atomi, esso sarebbe un corpo facilmente volatile; e perciò nulla impedisce di supporre la esistenza di una varietà di zolfo corrispondente al carbonio noto. Ma nessun fatto autorizza ad accampare una simile ipotesi nel caso dell'oltremare.

Nè più chiare sono le nostre conoscenze sulla varietà di zolfo azzurra o verde. Essa fu ottenuta dal Wöhler (3) nel 1853 mischiando una soluzione di cloruro ferrico concentrato con soluzione d'idrogeno solforato; H. Schiff (4) l'ottenne con il fegato di zolfo. Secondo osservazioni di Müller e Dubois si forma per l'azione di cloruro di zolfo sul solfuro di carbonio, in presenza di cloruro ferrico, ed Orloff (5) l'ha ottenuto agitando una soluzione di cloruro di zolfo in benzina, con solfuro di cadmio, di bismuto ed altri solfuri metallici. Orloff ammette che lo zolfo azzurro abbia la molecola S_3 e scrive p. es. la sua formazione:

$$Cd\,S + S_2\,Cl_2 = Cd\,Cl_2 + S_3$$

(1) J. f. Prak. Chemie, t. 32, pag. 375, e t. 38, pag. 58 (1888).
(2) R. Hoffmann, *Ultramarin*, Braunschweig, 1902.
(3) Annalen, t. 86, pag. 373.
(4) Annalen, t. 115, pag. 68, 1860.
(5) Centralblatt, 1901, II, pag. 522.

credendo che sia uno stato allotropico dello zolfo simile all'ozono. Ma il paragone non regge perchè allo stato ordinario l'ossigeno e lo zolfo hanno ben altra costituzione molecolare. Non richiameremo il fatto che la densità di vapore dello zolfo ordinario, la cui molecola, per analogia coll'ossigeno, dovrebbe essere la meno complessa, per temperature poco superiori al punto di ebollizione conduce alla molecola S_6, nè le esperienze di Paternò e Nasini che primi studiarono il peso molecolare dello zolfo in soluzione, e trovarono, operando in benzolo, valori corrispondenti alla formula S_6; anche all'infuori di tutto ciò è evidente che ogni confronto fra ozono e zolfo azzurro, non è conforme alle nostre conoscenze sulle proprietà di tali corpi.

Anche noi abbiamo fatte alcune esperienze per precisare la formazione di questa varietà di zolfo. Ripetendo le esperienze di Orloff sulla formazione dello zolfo verde per l'azione del cloruro di zolfo sul solfuro di cadmio, in presenza di toluene, e seguendo il decorso della reazione abbiamo accertato che la sostanza che si forma è bleu violacea anzichè verde. Abbiamo inoltre osservato che il bromuro di zolfo S_2Br_2 reagisce nello stesso senso ma solo dopo lunga ebollizione, dando però una sostanza di color verde sporco, mentre il cosidetto ioduro S_2I_2 è completamente inattivo. In soluzione toluenica il cloruro di zolfo e l'idrogeno solforato reagiscono lentamente, e si forma zolfo ordinario.

Poichè, secondo l'opinione di coloro che già si sono occupati di questo argomento, essa rientrerebbe nello stesso ordine di fenomeni, abbiamo voluto anche esaminare un po' più a fondo la reazione di Caraves Gil, cioè colorazione azzurra per aggiunta dei polisolfuri alcalini all'alcool o acetone bollenti. Con alcool a 95°, si ha la colorazione azzurra con tracce di polisolfuro, aggiungendone quantità maggiore la colorazione è verde, ma sempre a caldo, perchè a freddo si ha soltanto colorazione gialla. La reazione è più netta col polisolfuro potassico o sodico, che con quello ammonico, ma è sempre fugace. Con l'acetone le colorazioni sono più intense e più durevoli, ed i migliori risultati si ottengono aggiungendo all'acetone bollente il polisolfuro potassico in soluzione alcoolica. Operando in questo modo si hanno anche a freddo, qualitativamente, gli stessi fenomeni, ma il colore azzurro vira al verde, e poi al giallo per l'aggiunta di quantità di polisolfuro assai minori che operando a caldo.

Tuttavia la differenza fra acetone e alcool etilico è solo qualitativa, poichè esperimentando a temperature molto basse (— 80°), si ha anche in acetone solo la colorazione gialla, che però assai prima di 0° si trasforma in azzurro verdastro. In ogni caso per quantità relativamente grandi di polisolfuro si finisce sempre per avere una soluzione di color giallo, più o meno intenso; lasciando all'aria le varie soluzioni si ha infine un liquido scolorito, con separazione di zolfo, e ciò più presto, naturalmente, per le soluzioni verdi che per le gialle. Abbiamo anche fatto delle esperienze in presenza

dei possibili prodotti di scissione del polisolfuro, ed abbiamo trovato che l'acetone saturato d'idrogeno solforato o di zolfo, col polisolfuro di potassio dà una colorazione assai meno vivace; inoltre il solfidrato di potassio che non colora da solo l'acetone, dà invece la colorazione azzurra con l'acetone saturo di zolfo, ed aggiunto in precedenza all'acetone esalta la colorazione col polisolfuro.

È poi degno di attenzione il fatto che queste colorazioni non si manifestano sbattendo una soluzione di polisolfuro con il benzolo o il toluolo, ed anzi un'aggiunta di questi solventi fa virare al giallo la colorazione dell'acetone reso azzurro col polisolfuro, come se non vi fosse relazione fra lo *zolfo* bleu di Caraves-Gil e quello di Orloff, che a sua volta, assume il colore dello zolfo ordinario per aggiunta di alcool o di acetone.

Abbiamo pure voluto esaminare se la formazione dello zolfo di Wöhler, con cloruro ferrico ed idrogeno solforato, avvenisse meglio in soluzione di acetone o di alcool, ma invece non abbiamo accertato che una colorazione bruna fugace dovuta a formazione momentanea di solfuro, che può ottenersi precipitato in fiocchi operando a — 80°. E però nemmeno con queste esperienze si può stabilire una vera corrispondenza fra la colorazione azzurra del Wöhler e la reazione di Caraves-Gil. Continuando i nostri studî su questa ultima reazione non abbiamo giudicato inopportuno esaminare il comportamento di altri solventi, e siamo giunti così alla osservazione interessante che si tratta di un fenomeno affatto generale, che presenta notevoli relazioni colla natura dei solventi stessi, secondo che stiamo per esporre.

Ecco anzitutto i fatti sperimentali. L'acetonitrile, l'alcool amilico, la dicloridina, il fenolo, l'ossido di etilene, non danno altra colorazione che quella gialla dei polisolfuri.

L'alcool isopropilico dà, sebbene meno vivace, la stessa colorazione dell'alcool etilico, colla differenza che le prime goccie di polisolfuro danno giallo, e il verde si manifesta solo colle successive; all'ebollizione però si ha verde sin da principio.

L'alcool isobutilico dà la colorazione soltanto a caldo. Esso perciò nella serie degli alcooli, rappresenta il limite tra quelli che danno e quelli che non danno la colorazione.

La glicerina a 31° B. a temperatura ordinaria dà solo la colorazione gialla, ma a 120-130° comparisce il colore verde-azzurro che aumenta coll'aumentare della temperatura.

La piridina con polisolfuro dà colorazione verde, o giallo-bruna con maggior quantità di polisolfuro, ma la colorazione bruna, specie quando si impedisce l'accesso dell'aria, si mantiene assai più lungamente che nel caso dell'acetone. Quando la piridina è stata prima saturata d'idrogeno solforato, con le prime gocce di polisolfuro si colora in giallo, poscia in verde, ma meno intensamente che col solvente puro.

L'allilammina dà la colorazione verde, la quale è anzi particolarmente resistente all'ebollizione; solo si osserva che le prime gocce del polisolfuro danno soltanto colorazione gialla. Similmente si comporta l'etilammina, e per l'una e per l'altra la colorazione cresce per l'aggiunta di poca acqua.

L'aggiunta di acqua, invece, in quantità notevole diminuisce l'intensità della colorazione con tutti i solventi.

Da tutti questi saggi preliminari (e ci siamo per ora contentati di un esame superficiale a causa dello scopo di questo primo lavoro, destinato soprattutto a una orientazione generale sull'argomento), emerge chiara la conclusione che i fenomeni osservati pel primo da Caraves-Gil sono indubbiamente dovuti a una dissociazione speciale, ma limitata, del polisolfuro alcalino.

Anzitutto è da osservare che la colorazione bleu o verde (miscela di bleu + giallo) è presentata solo da solventi miscibili all'acqua, che mostrano con ciò la loro analogia con questo solvente, dissociante per eccellenza, come del resto la forza dissociante dell'alcool etilico, propilico, piridina e ammine alifatiche in generale risulta anche dai dati ebullioscopici, dalle misure di conducibilità, ecc. Inoltre che trattisi di una dissociazione che, come quasi tutte le dissociazioni, progredisce coll'aumentare della temperatura, è provato dal fatto che riscaldando sufficientemente si può provocare la manifestazione del colore bleu anche in quei solventi, come la glicerina, che non la danno a temperatura ordinaria, come inversamente un forte raffreddamento fa scomparire il bleu anche dall'acetone che a temperatura ordinaria lo manifesta con maggiore facilità di qualunque altro.

E alle stesse conclusioni porta il fatto che la presenza di H_2S o di zolfo, possibili prodotti di dissociazione del polisolfuro, ne ostacolano la colorazione, mentre essa è favorita, nel caso delle ammine e della piridina, da una certa percentuale di acqua, il solvente più dissociante, che del resto deve intervenire direttamente nella decomposizione, dando luogo alla formazione di alcali caustico.

Abbiamo detto che d'altra parte la decomposizione del polisolfuro per dare luogo alla nota colorazione deve essere limitata, e non completa. Ciò si arguisce, fra altro, dal fatto che colorazioni forti e assai persistenti sono date da quei solventi, come la piridina, etilammina, allilamina, che per essere di natura basica possono formare composti salini coll'acido persolfidrico, e che appunto il solvente più dissociante, l'acqua, non manifesta nessuna colorazione speciale mentre fra gli alcooli quello che più le si avvicina, il metilico, dà appena all'ebollizione un gialloverdastro colle prime goccie di polisolfuro, e per poco che la temperatura si abbassi, o si aggiunga altro polisolfuro, dà soltanto giallo. Ricorderemo a questo proposito che secondo Küster e Heberlein (Z. anorg. ch., *43*, 71) il pentasolfuro potassico K_2S_5 in soluzione

acquosa diluita è idrolizzato con formazione di KHO per circa il 5,7 % a temperatura ordinaria (25°). Supponendo che la colorazione del Caraves-Gil sia dovuta a una idrolisi di questo genere, con liberazione di quantità rilevante di acido polisolfidrico (1), abbiamo voluto esaminare il comportamento, coi solventi, dell'acido polisolfidrico, preparato versando un pentasolfuro alcalino in un eccesso di acido cloridrico; ma in nessun caso si ottiene una qualsiasi colorazione, ma tutti lo decompongono in idrogeno solforato e zolfo ordinario, e con particolare rapidità la piridina; meno rapidamente l'acetone e l'alcool; nel solfuro di carbonio e nel toluene invece sembra che si sciolga inalterato (2).

Anche questo ultimo fatto, che l'acido polisolfidrico libero non è solubile inalterato nei solventi che meglio danno la reazione di Caraves-Gil, mostra che essa non può essere dovuta a una decomposizione totale del polisolfuro alcalino, ma è propria di un termine intermedio che per ora non si può meglio definire, e la cui preparazione allo stato libero è assai problematica.

Se è così, da questi nostri saggi, definita la natura generale della reazione di Caraves-Gil, noi non pretendiamo certo di averla schiarita in tutti i suoi particolari; ulteriori studî sono a ciò necessarî.

Dal sin qui riportato non emerge infatti che la reazione di Caraves-Gil stia in una relazione semplice e diretta con una determinata proprietà dei solventi studiati, ma ciò non deve sorprendere, ed è anzi una quasi necessaria conseguenza dell'interpretazione che proponiamo. Da una parte, infatti, il solvente deve provocare una certa decomposizione o dissociazione del polisolfuro alcalino, mentre questa, d'altronde, non deve essere così spinta da dar luogo alla formazione di acido polisolfidrico libero, instabile; e i due processi, l'uno proprio di un elettrolito forte (polisolfuro alcalino), l'altro di una sostanza neutra (acido polisolfidrico), devono essere sotto la dipendenza di proprietà affatto diverse del mezzo ambiente. Ciò che però ci sembra risultare con assoluta chiarezza è che la reazione in questione non può attribuirsi alla liberazione di zolfo in un particolare stato allotropico.

E un'altra osservazione abbiamo voluto fare a questo proposito. Müller e Nowakowski (Ber. *38*, 3779) facendo passare una corrente di 220 Volta fra un anodo di filo di platino, e un catodo dello stesso metallo, ricoperto parzialmente di zolfo e immersi nell'acqua distillata, hanno ottenuto una sospensione lattiginosa che dicono dovuta a zolfo colloide. Noi abbiamo ripe-

(1) Ci serviamo di questa espressione generica, perchè, come è noto, la chimica dei composti dello zolfo coll'idrogeno è tutt'altro che completa, e non si sa se le sostanze più ricche di zolfo sono composti definiti, o soluzioni di zolfo nei termini inferiori.

(2) Questa ultima proprietà non ha nulla di particolare; essa concorda bene colla natura quasi neutra del cosiddetto acido polisolfidrico, che è insolubile nell'acqua e scioglie facilmente lo zolfo.

tuto le loro esperienze in seno all'alcool etilico, o all'acetone, o alla piridina, se a sorte si formasse così una colorazione azzurra; ma non abbiamo potuto osservare nulla di questo genere, argomento di più per asserire che non è allo zolfo libero che tale colorazione è dovuta.

Allo scopo di raccogliere sempre più materiale per la risoluzione del problema di cui ci occupiamo, abbiamo creduto interessante di esaminare lo spettro di assorbimento di tutte queste soluzioni colorate, anche in confronto degli altri composti solforati azzurri. Gli spettri osservati si trovano riuniti in una tavola, e senza per ora esaminarli uno ad uno, possiamo dedurne che gli spettri dei polisolfuri nei solventi organici se non possono dirsi identici, presentano la più grande somiglianza non solo fra loro, ma anche con lo spettro del solfocianato potassico fuso, e con quello dello zolfo sciolto in anidride solforica, soprattutto nella porzione della banda centrale di assorbimento.

Il problema di una modificazione allotropica dello zolfo, diversa da quelle conosciute e colorata in azzurro, abbiamo voluto esaminarlo anche da un altro punto di vista.

È noto che la densità del vapore dello zolfo conduce, alla temperatura di 450°, ad ammettere le molecole S_6 (1), ma che operando oltre 1000° si ha la molecola S_2 e anche minore, cioè $S_{1,4}$ verso 1900°-2000°. Ma tanto Biltz e Meyer che giunsero a 1700°, quanto Nernst, che si spinse sino a 2000°, hanno operato in vasi di porcellana (2) o di iridio (3), cosicchè non è stato possibile vedere il colore del vapore a quell'alta temperatura. Noi abbiamo voluto fare delle esperienze in proposito, operando in recipienti di quarzo e riscaldando con un cannello a gaz alimentato da ossigeno, in guisa da avere una temperatura alla quale si rammollisce il quarzo, e che perciò non è inferiore a 1400°.

In queste condizioni lo zolfo dà prima un vapore fortemente colorato in giallo rossastro, come l'ipoazotide; ma poi il vapore dello zolfo diviene sempre più chiaro, quasi incoloro, e finalmente alla più alta temperatura si vede nettamente nell'interno del palloncino ove si fa l'esperienza una colorazione di un magnifico azzurro pallido, assai caratteristica; lasciando raffreddare il vapore diventa daccapo incoloro. L'andamento del fenomeno piuttosto che far credere che il vapore di zolfo abbia ad alta temperatura un colore proprio azzurro, rende più probabile la supposizione che per l'alta temperatura esso divenga luminoso, e dia una luminescenza azzurra analogamente

(1) Ricordiamo però che questo peso molecolare S_6 secondo i recenti studi è da considerarsi come un valore medio, il vapore di zolfo essendo costituito da molecole S_2 e molecole S_8 in equilibrio tra loro.

(2) Biltz e Meyer, Z. ph. Ch., *4*, 266.

(3) Nernst, Z. f. Elektroch., 9, 626.

a quanto fanno altri gas pesanti, per es. jodio. Siccomo l'esperienza era disposta in modo da non escludere l'accesso dell'aria, ci è sorto il dubbio che il colore azzurro fosse dovuto alla combustione dello zolfo, ma questa supposizione è contradetta dalla riflessione che, se così fosse, il colore dovrebbe manifestarsi assai prima e non mantenersi, in considerazione della facile combustibilità dello zolfo.

Abbiamo fatto delle esperienze operando in atmosfera di CO_2 e SO_2 ed abbiamo constatato che nel primo caso comparisce sempre la luminescenza azzurra, nel secondo non si osserva più. Lo studio di questo fenomeno non abbiamo potuto continuarlo perchè il solo recipiente di quarzo di cui disponevamo è andato a male; però lo riprenderemo fra breve in migliori condizioni.

Ecco ora le nostre osservazioni sul solfocianato potassico.

Esso si fonde a 172°,3 se puro, cioè ricristallizzato dall'alcool a 95°, quello del commercio fonde un poco più basso, cioè a 169°,7: allo stato di fusione costituisce un liquido perfettamente mobile ed incoloro che soltanto alla temperatura di 430° comincia a colorarsi in azzurro; il colore, mantenendolo a questa temperatura, diventa mano mano più intenso e dopo un quarto d'ora, è indaco così intenso da sembrare opaco. Per il raffreddamento il colore si mantiene e solo verso 300° comincia a schiarire; lo scoloramento è più rapido verso 200°, ma ha luogo soprattutto nelle vicinanze del punto di solidificazione.

Abbiamo voluto anche provare se raffreddando rapidissimamente il solfocianato fuso si potesse mantenere stabilmente la colorazione bleu, ma anche versando il liquido intensamente colorato nell'aria liquida non si ha che del sale bianco.

Dopo la fusione e lo scaldamento anche protratto per $^3/_4$ d'ora il solfocianato è solo pochissimo alterato; infatti il suo punto di fusione fu riscontrato essere a 171°.

Se il liquido azzurro si continua a riscaldare oltre i 500°, si trasforma in un liquido opaco rosso incandescente, che sembra della ghisa fusa, e che raffreddandosi diventa subito azzurro. Anche a questa elevata temperatura, alla quale il vetro della provetta comincia a colorare in giallo la fiamma, non si ha sensibile separazione di zolfo libero (1), il solfocianato però si altera e per il raffreddamento resta colorato in giallo.

Il solfocianato riscaldato ancora a temperatura più elevata in un crogiuolo di porcellana, o in un pallone di quarzo, subisce come una specie di ebollizione, e svolge un gaz infiammabile senza che si sublimi quantità apprezzabile di zolfo; il residuo contiene cianuro e solfuro alcalino.

(1) Ricordiamo però che, secondo le osservazioni di Milbauer, dopo prolungato riscaldamento in corrente di H_2 la perdita di zolfo può sicuramente essere accertata.

Se lo scaldamento del solfocianato si fa in una navicella di porcellana ed in corrente di ossigeno, mantenendolo per circa un'ora a 400°, cioè prima che si manifesti il colore azzurro, subisce perdita di peso (si riduce a 99,4 % del peso primitivo) ed il residuo contiene un poco di solfato, ma non polisolfuro. A temperatura più elevata, cioè quando comincia a colorarsi in azzurro, il suo peso si riduce al 95 % in un quarto d'ora, ed allora oltre al solfato si forma del polisolfuro.

Il solfocianato fuso riscaldato alla temperatura in cui comincia a diventar rosso, brucia rapidamente in corrente di ossigeno con fiamma e projezioni incandescenti, ed il residuo contiene solo solfato.

Questo comportamento non è limitato al solo solfocianato potassico, ma sembra essere proprio di tutti i solfocianati alcalini, non però degli alcalino-terrosi. Abbiamo infatti osservato che il solfocianato di sodio puro, che fonde a 287°, per lo scaldamento presenta gli stessi fenomeni di quello di potassio.

Il solfocianato baritico che fonde a temperatura più elevata e non determinabile col nostro termometro, per ulteriore scaldamento non si colora in azzurro, ma diventa giallo alterandosi notevolmente, talchè resta giallo anche dopo il raffreddamento, si scioglie in acqua dando una soluzione pure gialla, che depone zolfo per l'azione degli acidi, con sviluppo di H_2S, fenomeni tutti questi che accennano a una decomposizione profonda con formazione di polisolfuri.

Si è voluta anche studiare l'influenza di varî sali sul coloramento azzurro del solfocianato.

L'*acetato potassico* fuso ed il solfocianato sono liquidi miscibili, che presentano un punto eutectico a 123°. Verso 300° però il miscuglio si decompone ed annerisce senza accenno a colorazione azzurra.

Con l'*idrato potassico* si ha sviluppo di ammoniaca e formazione di polisolfuro, ciò che contradice l'osservazione di Orloff che il solfocianato si colori in azzurro anche in presenza d'idrato potassico.

Il *cianuro di potassio* si scioglie facilmente nel solfocianato oltre i 400°, poco a temperatura più bassa, e presenta un punto eutectico a 150° circa. Il miscuglio mantenuto a 400-450° per circa tre quarti d'ora non si colora in azzurro, ma diventa giallo, e riscaldato sino alla temperatura del rammollimento del vetro non diventa incandescente.

Il *joduro potassico* è poco solubile nel solfocianato fuso a temperatura bassa, molto di più a temperatura elevata, e presenta un punto eutectico a 160°. Verso i 350° il miscuglio comincia a colorarsi in azzurro, ma la colorazione è intensa solo a 450°. Alla temperatura di rammollimento del vetro non è luminescente. Pel raffreddamento si scolora verso i 200°.

Il *bromuro potassico* si comporta come l'joduro. Il punto eutectico è situato a 160°,3. Il colore azzurro comincia a 350°, ed è intenso oltre i 500.

Il *cloruro potassico* presenta un punto eutectico a 165°. Il colore azzurro si manifesta verso 350°, ed è intenso a 500°. Scompare a 250-200°.

Il *fluoruro potassico* presenta il punto eutectico a 155°; si colora in azzurro verso 420°.

Il *solfocianato di bario* aggiunto al solfocianato potassico presenta il punto eutectico a 155°, ingiallisce poco dopo, poi compare verso 330° l'azzurro che è intenso oltre i 500°.

Abbiamo anche esaminato il comportamento al calore del solo cianuro potassico. Non solo, come era da prevedersi, non si colora in azzurro, ma neanche presenta la luminescenza ad alta temperatura. Facendo cadere dello zolfo sul cianuro fuso si ha combinazione con forte innalzamento di temperatura e la massa presenta una graziosa colorazione azzurra, e rossa nei punti più caldi, dovuta al solfocianato formatosi.

Abbiamo anche esaminato il comportamento del solfocianato potassico fuso con varî ossisali.

Dalla Memoria di Milbauer si deduce che il cianato potassico non ostacola la produzione del colore bleu.

Il solfato potassico, che è solubile nel solfocianato assai meno dei corrispondenti sali aloidi, non ne ostacola la colorazione bleu, nè vi reagisce sensibilmente. Lo stesso fa il metafosfato, che vi è anche meno solubile; ma sembra che la colorazione bleu si manifesti in questo caso solo a temperatura più elevata, mentre non si riuscì a osservare la incandescenza rossa che è così intensa pel solfocianato puro.

Del solfocianato potassico fuso abbiamo esaminato lo spettro di assorbimento (v. tavola) e risulta che esso è nel complesso della stessa natura di quello fornito dalle soluzioni azzurre o verdi che si hanno facendo gocciare polisolfuro sodico nei varî solventi organici.

Per quanto riguarda il colore azzurro del sesquiossido di zolfo, non abbiamo istituito finora esperienze speciali, e ci siamo limitati ad esaminare lo spettro della soluzione azzurra di zolfo in acido solforico di Nordhausen. Come risulta dalla tavola esso è dello stesso tipo di quello del solfocianato e delle soluzioni azzurre di Caraves-Gil.

Aggiungiamo poche parole a spiegazione delle tabelle degli spettri di assorbimento.

Per rappresentare i risultati ottenuti ci siamo attenuti all'antico, semplice sistema di riportare sulle ascisse le lunghezze di onda, e sulle ordinate la concentrazione o lo spessore della soluzione assorbente. Se allora si uniscono tra loro i punti corrispondenti alle lunghezze di onda per cui comincia a osservarsi assorbimento per ogni data concentrazione si ottiene una curva, il cui aspetto definisce abbastanza bene il tipo dello spettro. Questo modo di rappresentazione in seguito a recenti modificazioni (Hartley) è stato reso su-

scettibile di notevole precisione, ma nel nostro caso, avendo che fare con sostanze coloranti di cui, non che la concentrazione, non è neppur nota la natura, e di cui inoltre la quantità varia più o meno rapidamente col tempo (come lo prova ad esempio lo scolorarsi delle soluzioni di Caraves-Gil) bisognava necessariamente contentarsi dei risultati qualitativi. E valore solo qualitativo deve attribuirsi a tutte le figure qui riportate.

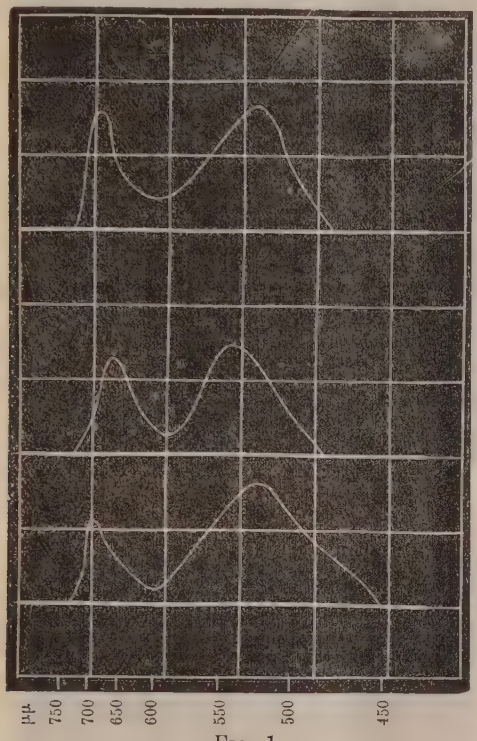
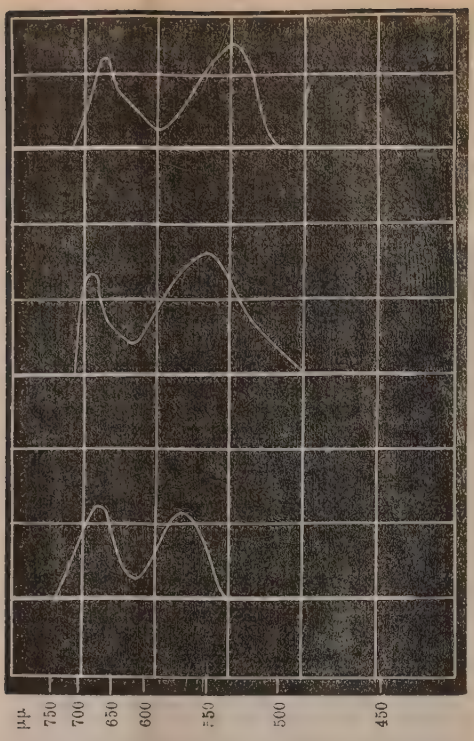


Fig. 1.

Le ascisse sono riferite alla graduazione empirica dello spettroscopio, ma al posto della graduazione si sono riportate le lunghezze di onda corrispondenti, determinate al solito modo mediante l'esame dello spettro del sole e dei metalli alcalini, onde permettere di risalire ai valori assoluti.

In quanto ai composti organici azzurri dello zolfo fra i quali accenneremo il metilfeniltiochetone e composti analoghi, il bleu di metilene, i composti del tiofene, abbiamo soltanto osservato lo spettro dell'indofenina, ma abbiamo trovato che esso non ha analogia con quelli sopradescritti.

Con le osservazioni che abbiamo descritto in questa Nota non abbiamo certo portato alcun contributo essenziale al problema di trovare la causa del colore azzurro dello zolfo (?) e di taluni dei suoi composti, ma solo abbiamo voluto meglio determinare e precisare le condizioni in cui questo colore si manifesta, come punto di partenza di altri e più diretti studî che abbiamo in corso.

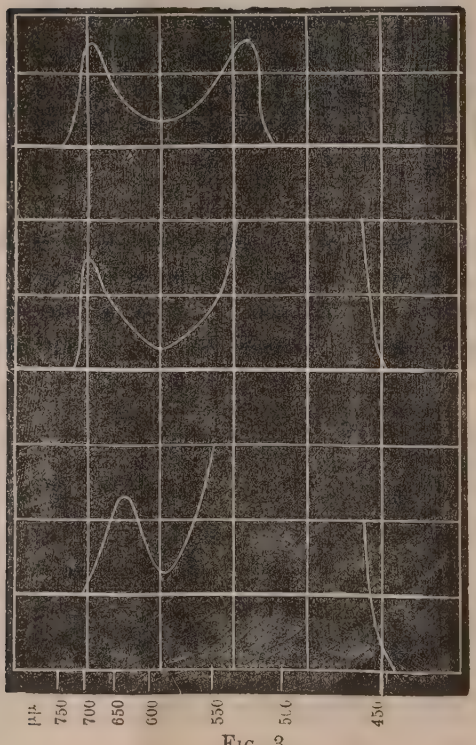


Alcool propilico all'ebollizione.

Allilamina all'ebollizione.

Etilamina a 0°

FIG. 2.



Glicerina a 160-180°

Solfocianato potassico fuso a temperature crescenti

Soluzione di zolfo in acido di Nordhausen (strati di spessore crescente).

FIG. 3.

Chimica. — *Sui 1-ossimetil-p-fenil-1-2-propilenglicoli stereoisomeri* (1). Nota del Corrispondente L. Balbiano.

Nella Nota pubblicata col dott. Nardacci: *Sull'ossidazione mediante soluzione acquosa di acetato mercurico dell'anetolo* (2) mi riservavo lo studio completo di questa reazione, studio che si rendeva necessario in seguito alla pubblicazione dei sigg. E. Varenne ed L. Godefroy (3), i quali nell'azione della soluzione alcoolica di idrato potassico sul dibromoanetolo avevano ottenuto un glicole oleoso, bollente a 245°-250°, da loro rappresentato colla formola

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH_3$$

e che nelle proprietà fisiche differenziava da quello descritto dal dott. Nardacci e da me nella Nota sopracitata.

L'anno passato avevo incaricato il dott. Paolini di rifare le esperienze dei sigg. Varenne e Godefroy, perchè era mia intenzione di ripetere con maggior quantità di sostanza l'ossidazione aceto-mercurica dell'anetolo, per ricercare se veramente in questo processo di ossidazione si formasse il glicole isomero descritto dai due chimici francesi, ma circostanze indipendenti dalla mia volontà, ritardarono la pubblicazione di tali esperienze le quali portavano a risultati differenti da quelli ottenuti da V. G. Il dott. Paolini, variando la concentrazione della soluzione alcoolica di idrato potassico e quella dell'alcool adoperato per disciogliere il dibromoanetolo preparato secondo le prescrizioni del Ladenburg (4) e del Gunthert (5), non potè ottenere in questa reazione il glicole descritto, ma sempre ebbe il chetone che pei caratteri fisici proprii, come per quelli dell'ossima e del semicarbazone coincidono con quelli del chetone che il Wallach ottenne per azione del metilato sodico sullo stesso dibromoanetolo e ch'egli rappresenta colla formola

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

dell'etil-anisil-chetone, perchè l'ossima di esso coll'acido solforico dà acido propionico.

Sono ora riuscito ad ottenere e separare nell'ossidazione aceto-mercurica dell'anetolo i due glicoli stereoisomeri che si formano nel processo, ma nessuno dei due presenta i caratteri del glicole di V. e G., perchè entrambi

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico-farmaceutico dell'Università di Roma.
(2) Gazz. chim. Ital., 1906, pag. 257, I^a.
(3) Comp. Rend., 1905, 140.
(4) Liebig, 5 Ann. Sup. 8, 94.
(5) Journ. fur. prak. Ch. [2], 52, 198.

sono sostanze solide cristallizzate; uno, che ho già descritto col dott. Nardacci, cristallizza in piccoli aghetti raggruppati a mammelloni, e riscaldato in tubicino di vetro comincia a raggrumarsi a 89° e fonde a 98°, ed è una miscela, come si vedrà nella parte sperimentale, del glicole che chiamerò β, cristallizzato in belle laminette splendenti raggruppate, che fonde a 114-115°, e di un nuovo stereoisomero che chiamerò α. Quest'ultimo glicole nuovo cristallizza dall'acqua sotto forma di idrato $C_{10}H_{14}O_3$, $3H_2O$ in prismi appiattiti e aggruppati, fusibile a 30-31°. All'aria perde rapidamente l'acqua di cristallizzazione e senza cambiare aspetto, quando é anidro, fonde a 62-63°.

Se si prepara il derivato diacetico del glicole α e si saponifica si ottiene una miscela, dalla quale per cristallizzazione frazionata dall'acqua acidulata con acido acetico, si ottiene una frazione che fonde verso 108°, cominciando a dar segno di rammollimento a 85°, e le acque madri lasciano un residuo che disseccato nel vuoto fonde fra 65° e 85°; queste diverse frazioni presentano naturalmente la stessa composizione, il che dimostra che nell'eterificazione e successiva saponificazione il glicole α si è trasformato parzialmente nello stereoisomero β.

Avrei desiderato completare queste ricerche prima di pubblicarle, ma una notizia del sig. Tiffeneau comparsa nel Bulletin de la Société chimique de France, pubblicato il 20 febbraio e che ho ricevuto il 14 marzo, mi obbliga a rendere di pubblica ragione in modo sommario lo studio ancora incompleto di queste sostanze.

Il sig. Tiffeneau in collaborazione col sig. Daufresne ha studiato l'azione dell'acido solforico ad $^1/_5$ sopra certi glicoli aromatici per indagare l'azione del radicale arile nella disidratazione e dice che il glicole dato dall'anetolo, di cui non descrive per ora le proprietà, dà con tale mezzo disidratante l'acetone anisico e non l'aldeide p-metossiidrocinnamica ch'io, col dott. Paolini ottenni colla disidratazione con piccole quantità di cloruro di zinco, aldeide che noi avevamo allora caratterizzata coll'analisi del sale di rame dell'acido ossamico dato colla reazione Angeli-Rimini, specifica delle aldeidi. La divergenza fra il risultato esposto sommariamente dal Tiffeneau ed il mio verrà certamente chiarita dalle ulteriori esperienze che sto facendo sui due glicoli stereoisomeri, ma intanto per prendere data, pubblico i risultati finora ottenuti.

Parte sperimentale.

I.

(Esperienze del dott. V. Paolini e dott. G. De-Conno).

Il bibromoanetolo adoperato venne preparato colle prescrizioni del Ladenburg e del Gunthert e depurato per successive cristallizzazioni dall'etere di petrolio fino a punto di fusione costante 67°. La determinazione del bromo del preparato ci assicurò della sua purezza.

Gr. 0,1552 sostanza secca nel vuoto su acido solforico, bruciati con calce richiesero cm^3 10,1 $\frac{N}{10}$ A_g $AgNO^3$.

	Trovato	Calc. $C_{10}H_{12}Br_2O$
Br %	52,03	51,93

L'azione della soluzione alcoolica d'idrato potassico sul dibromoanetolo si fece nelle seguenti condizioni: gr. 20 dibromoanetolo sciolti in gr. 40 di alcool 95° si fecero bollire a ricadere per 3-4 ore con una soluzione di gr. 7,5 di idrato potassico all'alcool sciolti in cm^3 75 di alcool a 90°, indi si distillava l'alcool a b. m. ed il residuo si diluiva con 3 a 4 volumi di acqua e si distillava in corrente di vapore. Col vapor d'acqua passa un olio colorato leggermente in giallo, che viene estratto con etere e che liberato dal solvente, rimane sotto forma di un olio che distilla tra 140-141° alla pressione di 10 mm.

Analisi:

gr. 0,2018 sostanza CO_2 gr. 0,536 H_2O gr. 0,1332.

Trovato %	C = 72,45	H = 7,33
Calc. p. $C_{10}H_{12}O_2$	73,17	7,31
» » $C_{10}H_{14}O_3$	65,93	7,69

Il prodotto che si forma nella reazione non è quindi un glicole $C_{10}H_{14}O_3$, ma la sua anidride $C_{10}H_{12}O_2$.

Siccome i sigg.. V. e G. non danno dettagli nella loro Nota, nè sulla concentrazione della soluzione alcoolica di idrato potassico, nè della soluzione idroalcoolica del dibromoanetolo si variarono queste concentrazioni, ma sempre si ottenne lo stesso composto anidridico.

Così pure variando le condizioni di temperatura, cioè riscaldando per due ore a 40-50° la miscela idroalcoolica delle due sostanze si ha una reazione incompleta, perchè l'aggiunta dell'acqua, dopo aver separato l'alcool per distillazione, fa precipitare un olio che distillato in corrente di vapore risulta egualmente costituito dall'anidride del glicole, inquantochè dà col cloridrato di semicarbazide il semicarbazone, ma mista a bromoanetolo inalterato.

La depurazione dell'olio sopra analizzato si fa nel modo seguente: si fanno bollire a ricadere per 3-4 ore gr. 10 dell'olio con 100 gr. di soluzione acquosa di acido solforico al 20 %, indi si decanta lo strato acido acquoso e si lava ripetutamente lo strato oleoso disciolto in etere con soluzione di carbonato sodico indi con acqua ed infine si dissecca l'etere con cloruro di calcio fuso e si distilla il solvente.

Rimane un olio denso, colorato in giallo, che bolle senza decomposizione a 266-267° alla pressione di 757 mm. Nella distillazione non si os-

serva alcuna decomposizione con eliminazione di acqua, nè la formazione di sostanza irritante simile all'acroleina come dicono i due chimici francesi.

La sostanza depurata dette all'analisi il seguente risultato:

gr. 0,183 sostanza CO_2 gr. 0,4895 H_2O gr. 0,121.

Trovato	C = 72,95	H = 7,34
Calc. $C_{10}H_{12}O_2$	73,17	7,31

La sostanza è un liquido di odore aromatico che ricorda l'acetofenone, colorato leggermente in giallo: $D_{15°}^{15°} = 1,079$; $N_D^{15°} = 1,5477$. Raffreddata con ghiaccio si rappiglia in una massa solida costituita da lamelle splendenti, fusibili a 26-27°.

Col cloridrato di semicarbazide ed acetato sodico dà un semicarbazone cristallizzato che fonde a 174° e coll'idrossilamina un ossima fusibile a 74°. perciò il composto $C_{10}H_{12}O_2$ è l'anisilchetone di Wallach e come acetone non dà la reazione aldeidica di Angeli-Rimini e difatti trattata la sua soluzione alcoolica alcalina coll'acido benzolsolfinidrossilamminico di Piloty

$$C_6H_5SO_2N<^{OH}_{H}$$

non dà luogo alla formazione del sale di rame di un acido idrossamico, nè alla colorazione rosso-viola del suo sale ferrico.

La conclusione di queste esperienze è che nelle condizioni nelle quali s'è operato, che apparentemente sono le condizioni nelle quali hanno operato i sigg. Varenne e Godefroy, l'azione della soluzione alcoolica di idrato potassico sul dibromoanetolo non dà luogo alla formazione del glicole

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CHOH\text{-}CHOH\text{-}CH_3$$

ma invece a quella dell'anisilchetone

$$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3\,.$$

II.

Ossidazione aceto-mercurica dell'anetolo.

L'ossidazione dell'anetolo colla soluzione acquosa di acetato mercurico si fece nelle stesse condizioni di quelle descritte nella mia Memoria (1), soltanto la miscela si lasciò alla temperatura estiva durante tre mesi, dal luglio all'ottobre, così in gran parte l'acetato mercuroso formatosi in prima fase di reazione s'era ridotto a mercurio. Si lavorarono circa gr. 500 di anetolo suddivisi in 10 boccie. Le acque filtrate che ascendevano a circa 9 litri si

(1) Gazz. chim. loc. cit.

svaporarono a blando calore fino a circa 1500 cm^3, indi vennero estratte quattro volte con tre volumi di etere e si osservò che nelle prime due estrazioni il residuo della distillazione dell'etere rimaneva sotto forma di uno sciroppo, nella terza estrazione il residuo assumeva forma solida e nella quarta estrazione era in quantità insignificante.

Si ridisciolse la parte estratta in etere e la soluzione eterea si agitò con carbonato sodico ed acqua fino a reazione alcalina, indi con acqua distillata ed infine la parte eterea filtrata venne distillata. Rimase come residuo un olio giallo che lentamente cristallizzò, assumendo la massa consistenza butirrosa: la quantità di questo residuo è circa gr. 550. Dopo due o tre settimane di soggiorno in essiccatore ad acido solforico, la massa butirrosa venne spalmata su mattonelle porose e dopo altre tre settimane la massa aveva assunto la consistenza della cera. Si raschiò dalle mattonelle la parte solida e si ricristallizzò ripetutamente dall'alcool a 95° bollente. Dopo una serie di ripetute cristallizzazioni, si ottenne il glicole prima descritto col dott. Nardacci, cristallizzato in piccoli aghi microscopici aggruppati, che dall'acqua bollente cristallizza anche in lamine splendenti sovrapposte, che fondono così depurate a 114-115° (term. di Anschutz). Il punto di fusione prima dato di 98° con inizio ad 89° si riferisce ad una miscela coll'isomero che fonde, come si vedrà appresso, a 62-63°.

All'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,1946 sostanza CO_2 gr. 0,4665 H_2O gr. 0,1359.

Trovato	C = 65,37	H = 7,75
Calc. $C_{10}H_{14}O_3$	65,93	7,69.

Le acque madri alcooliche concentrate depositano miscele cristalline con punti di fusione fra 60° e 100°, ed infine le ultime acque madri svaporate a b. m. lasciano un abbondante residuo sciropposo che lentamente si concreta in una massa cerosa, dura, dalla quale si isola l'altro isomero nel modo seguente.

Si spappola la massa cerosa con acqua fredda in un mortaio comprimendola con un pestello in modo da disfare i grumi solidi; poco a poco la massa si fluidifica e si trasforma in un sciroppo denso giallo attaccaticcio, che non si discioglie nell'acqua fredda. L'acqua filtrata e concentrata a bagno maria lascia depositare col raffreddamento il nuovo glicole, cristallizzato in lamine aggregate, splendenti e contenenti 3 mol. di acqua di cristallizzazione. L'esaurimento della massa cerosa si ha dopo tre a quattro trattamenti con 6 a 10 volumi di acqua per volta. La determinazione dell'acqua di cristallizzazione del nuovo glicole bisogna farla asciugando il prodotto rapidamente fra carta, perchè esso la perde facilmente all'aria. Due determinazioni fatte in condizioni di asciugamento un po' diverse dettero il seguente risultato:

I. Gr. 1,7694 sostanza asciugata rapidamente fra carta bibula perdettero nell'essiccatore ad acido solforico gr. 0,4077 di acqua.

II. Gr. 1,1353 sostanza asciugata su mattonella all'aria perdettero nell'essiccatore ad acido solforico gr. 0,2053 di acqua, ossia in 100 p.

	I	II	Calc. p. $2H_2O$	$3H_2O$
H_2O	23,04	18,08	16,51	22,88.

Da ciò risulta che il composto che si deposita dalla soluzione acquosa concentrata ha la composizione espressa dalla formola $C_{10}H_{14}O_3$, $3H_2O$ e nell'asciugamento all'aria perde un po' della sua acqua di cristallizzazione.

Il glicole idratato fonde fra 30-31°, ma nello stesso tempo si elimina un po' di acqua, perchè ridiventato solido il suo punto di fusione completa s'è innalzato di parecchi gradi.

L'analisi del glicole anidro dette il seguente risultato:

Sostanza gr. 0,1737 dettero CO_2 gr. 0,4185 H_2O gr. 0,1235.

Trovato	C = 65,71	H = 7,89
Calc. $C_{10}H_{14}O_3$	65,93	7,69.

Questo nuovo glicole dell'anetolo che differenzierò col prefisso α per distinguerlo da quello β ottenuto prima non completamente puro col dottore Nardacci, cristallizza in aghi bianchi aggruppati che fondono a 62-63°, quando vengono riscaldati rapidamente; se il riscaldamento è lento (1° in 30″) il glicole comincia a raggrumarsi a 58°, fra 62-63° fonde in massima parte, rimane un piccolo residuo di modo che la massa diventa limpida solo a 68°. Queste oscillazioni, osservate con un termometro di Anschutz, dimostrano che il glicole α tende per azione del calore a trasformarsi parzialmente nel glicole β.

Dalla parte sciropposa ultima che contiene una certa quantità di mercurio non si potè isolare finora che resine peciose, dopo aver precipitato il mercurio con idrogeno solforato.

Le mattonelle, che hanno assorbito la parte sciropposa della massa primitiva, vennero estratte con etere in apparecchio Soxhlet; separato l'etere colla distillazione rimase uno sciroppo giallo, vischioso, che poco a poco si concreta in una massa cerosa, che trattata nello stesso modo con acqua fredda dà una nuova quantità di glicole α cristallizzato con 3 mol. acq. e rimane una sostanza peciosa che contiene come l'altra una certa quantità di mercurio e dalla quale finora non potei isolare niente di definito.

Nella lavorazione del prodotto di ossidazione greggio, ho potuto seguire solo approssimativamente le quantità dei due glicoli, ma non credo essere lungi dal vero ritenendo che essi si formino in quantità quasi eguali, perchè ho potuto avere circa 40 gr. di glicole β e circa 120 gr. di glicole α, più un centinaio di grammi di miscela nella quale predomina il β glicole.

Trasformazione incompleta del α in β glicole.

Gr. 5 di α glicole secco si addizionarono di cm³. 12 di anidride acetica e si riscaldarono a ricadere. Quando tutto il glicole è disciolto succede una viva reazione, passata la quale si lascia la miscela a digerire per 4 o 5 ore ad incipiente ebollizione, indi si distilla a b. m. a pressione ridotta l'acido acetico formatosi e l'eccesso di anidrile adoperato. Il residuo oleoso si discioglie in etere e la soluzione si dibatte, sino a reazione alcalina, con carbonato sodico disciolto indi con acqua fino a reazione neutra. Si dissecca l'etere con cloruro di calcio fuso e si distilla il solvente. Il residuo oleoso, appena colorato in giallo, si distilla nel vuoto; passa tutto, alla pressione di 20 mm. a 203°. Si ottennero gr. 6,5 di prodotto puro mentre la quantità calcolata sarebbe gr. 7,3.

Analisi:

gr. 0,2713 sostanza CO_2 gr. 0,6242 H_2O gr. 0,1668.

	Trovato	C = 62,74	H = 6,83
Calc.	$CH_3O\text{-}C_6H_4\text{-}C_3H_5(O\,C_2H_3O)^2$	63,15	6,76.

L'etere diacetico è un liquido incoloro, inodoro, vischioso, che raffreddato a — 15° diventa denso, non scorrevole, ma rimane trasparente e non accenna a cristallizzare: è solubile nell'alcool.

Si saponificò con un leggero eccesso di alcoolato sodico. L'aggiunta della soluzione di alcolato (Na gr. 1,2 sciolti in 20-25 cm³ di alcool assoluto) alla soluzione alcoolica del glicole diacetico (1 vol. di glicole-etere, 2 vol. alcool assoluto) fa rapprendere la soluzione in una massa gelatinosa di minuti cristalli aghiformi. Si aggiungono alcuni centimetri cubi di acqua, e si riscalda per qualche tempo a ricadere fino a completa soluzione, indi si distilla l'alcool ed il residuo si dibatte con etere ed acqua, poi con acido acetico diluito ed infine con acqua. Il residuo solido della distillazione dell'etere si cristallizza frazionatamente dall'acqua acidulata con acido acetico: si ha una prima frazione di cristalli che fondono fra 80° e 92°, e che all'analisi dette il seguente risultato:

gr. 0,1851 sostanza CO_2 gr. 0,4449 H_2O gr. 0,1313,

cioè in 100 p.

	Trovato	C = 65,55	H = 7,88
Calc.	$C_{10}H_{14}O_3$	65,93	7,69.

Questa frazione ricristallizzata fonde a 108°, cominciando a 85° a dare segno di aggrumarsi. L'analisi di essa dette il seguente risultato:

gr. 0,1401 sostanza CO_2 hr. 0,3388 H_2O gr. 0,0981,

in 100 p.

	Trovato	C = 65,95	H = 7,78
Calc.	$C_{10}H_{24}O_3$	65,93	7,69.

Le acque madri riunite e tirate quasi a secco a b. m. dettero una sostanza che fondeva fra 62° e 85° e che all'analisi dette il seguente risultato:
gr. 0,2146 sostanza CO_2 gr. 0,5172 H_2O gr. 0,1475.

Trovato	C = 65,72	H = 7,63
Calc. $C_{10}H_{14}O_3$	65,93	7,69.

Da queste esperienze si deduce:

1°. Che nell'ossidazione aceto-mercurica dell'anetolo si formano due glicoli α e β isomeri $C_{10}H_{14}O_3$.

2°. Che la loro isomeria è geometrica perchè il glicole α si trasforma parzialmente coll'eterificazione con anidride acetica e successiva saponificazione nel glicole β.

Geologia. — *Fenomeni di abrasione sulle coste dei paesi dell'Atlante.* Nota del Socio straniero Theobald Fischer.

Biologia. — *Sopra un particolare organo di senso delle Salpidae.* Nota del Socio F. Todaro.

Fisiologia vegetale. — *Della probabile azione enzimica nel promuovere accumulazione di acqua e pressioni osmotiche nei tessuti vegetali.* Nota del Socio Corrispondente Italo Giglioli e di Alfredo Quartaroli.

Biologia. — *L'origine dei barbigli tattili nel genere Mullus.* Nota del Corrispondente dott. Salvatore Lo Bianco.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Patologia. — *Sul meccanismo di scomposizione in vitro del virus rabido per mezzo del radio.* 7ª Comunicazione preventiva del Socio Guido Tizzoni e del dott. Alessandro Bongiovanni.

Il Rehns fu il primo a dimostrare che il radio esercita un'azione scomponente in vitro sul virus rabido. Infatti, in una breve Nota (1) che precedette di pochi giorni la nostra prima Comunicazione preventiva sullo stesso argomento (2), e nella quale sono riferite alcune ricerche fatte, dall'Autore insieme al Viala, preparatore dell'Istituto Pasteur, il Rehns annunziò che il radio scompone nella provetta il virus fisso, e che tale scomposizione è dovuta essenzialmente alle emanazioni, mentre le radiazioni non vi prendono parte alcuna.

A questo fine egli provò che 1 cc. di emulsione di virus fisso filtrato per carta, introdotta in una piccola ampolla di vetro nella quale era fatto il vuoto, perde dopo 24 ore ogni potere patogeno, quando è messa successivamente in comunicazione con un'altra ampolla contenente 30 milligrammi di bromuro di radio sciolto in 5 cc. di acqua distillata, mentre i controlli operati con lo stesso virus mantenuto in identiche condizioni di temperatura muoiono in tempo normale.

Invece qualche goccia di emulsione di virus fisso posta in un sottile tubo di vetro e tenuta per 72 ore sopra la solita scatoletta contenente 10-20 milligrammi di bromuro di radio, ma a $^1/_2$ cm. di distanza dalla superficie radiante, conserva inalterata tutta la sua virulenza.

Quindi nel primo caso le emanazioni che si sprigionano da una soluzione di radio, trascinate dal vuoto, avrebbero determinata la scomposizione completa del virus, mentre nel secondo la stessa emulsione mantenuta sotto le radiazioni e fuori della sfera d'azione delle emanazioni, che allora si riteneva erroneamente sollevarsi solo a breve altezza dalla superficie radiante, rimane inalterata. Da ciò, appunto, il Rehns si credè autorizzato a concludere che la scomposizione in vitro del virus rabido è dovuta intieramente alle emanazioni.

(1) Rehns, *Sur quelques effets du radium,* Compt. rend. de la Société de biologie, Séance du 18 mars 1905, pag. 491.

(2) Tizzoni e Bongiovanni, *L'azione dei raggi del radio sul virus rabido in vitro e nell'animale,* 1ª Comunicazione preventiva letta alla R. Accad. delle Scienze di Bologna nella seduta del 9 aprile 1905, Rendiconti, anno 1904-1905; Riforma Medica, anno XXI, num. 18.

Quanto siano attendibili tali conclusioni, specie per quello che riguarda gli esperimenti diretti a conoscere l'influenza delle radiazioni sul virus rabido, questo fu già detto in altra occasione (1).

Noi, per parte nostra, abbiamo potuto pienamente confermare la importanza che hanno le emanazioni nella scomposizione in vitro del virus rabido: soltanto, mentre fu provato nell'animale, in modo diretto ed assoluto, che l'azione curativa del radio nella rabbia è dovuta alle sole radiazioni, come lo dimostrano le guarigioni ottenute nel coniglio con campioni di radio chiusi in tubo di vetro saldato alla lampada in cui le emanazioni sono rigorosamente escluse, invece nelle esperienze in vitro ci limitammo a dare ragione del fenomeno con prove indirette, dimostrando che manca tale scomposizione del virus rabido tutte le volte in cui siano assolutamente eliminate le emanazioni.

Ciò fu da noi provato in due modi: sia impedendo la fuoriuscita delle emanazioni dall'apparecchio chiudendolo in una scatola di piombo a perfetta tenuta e saldando con mastice a caldo un sottile vetrino copri-oggetti in corrispondenza di un foro lasciato nella scatola stessa al disopra della superficie radiante in modo da aversi il libero passaggio delle radiazioni; sia impedendo che le emanazioni arrivassero in contatto coll'emulsione del virus col chiudere ermeticamente la bocca della provetta di alluminio mediante un tappo di vetro saldato collo stesso mastice. Nell'un caso e nell'altro il virus conservò tutta la sua potenza, anche quando fu esposto al radio per 24 ore anzichè per 6, per un tempo cioè 4 volte maggiore di quello necessario per aversi la scomposizione del virus in parola; provandoci con questo che la completa esclusione delle emanazioni impedisce che avvenga la scomposizione in vitro del virus rabido per mezzo del radio.

Terminate le ricerche sull'animale era quindi opportuno di riprendere a studiare tale questione per vedere se e quali effetti avessero sul virus rabico le sole emanazioni, e se per aversi la sua scomposizione, oltre alle emanazioni, occorresse anche il concorso delle radiazioni.

Il determinare poi le precise condizioni nelle quali avviene la scomposizione in vitro del virus rabido col mezzo del radio è cosa certo di grandissimo interesse; e non solo per la risoluzione di un problema scientifico, ma ancora per le applicazioni pratiche che potessero ricavarsi nella preparazione di un vaccino antirabico efficacemente sostituibile, e con qualche vantaggio, a quello che oggi comunemente si adopera.

A questo riguardo noi abbiamo prima esattamente ripetute le esperienze del Rehns, facendo pervenire in un tubo al vuoto in cui era contenuto 1 cc. di emulsione rabida filtrata le emanazioni che si sprigionano da una solu-

(1) Tizzoni e Bongiovanni, *Sopra alcune condizioni necessarie per aversi la scomposizione in vitro del virus rabido col mezzo del radio*, 6ª Comunicazione preventiva, Rendiconti della R. Accad. dei Lincei, vol. XV, serie 5ª, 2° sem., fasc. 5°.

zione di radio (2 ctg. bromuro di radio a 10.000 U. R. a centigrammo in 5 cc. di acqua distillata) e facendole rimanere per 24 ore, in ambiente freddo, in contatto colla ricordata emulsione.

Ma per quanto ripetessimo le esperienze, sempre negativi furono i risultati, essendo morti di rabbia, e nello stesso tempo dei controlli, i conigli operati sotto la dura madre col virus così trattato.

Con questo, peraltro, noi non intendiamo menomamente d'impugnare i risultati ottenuti a tale riguardo dal Rehns, sia perchè un fatto negativo non vale certo ad infirmarne uno positivo, sia perchè nei nostri esperimenti, dobbiamo riconoscerlo, noi abbiamo dovuto, in mancanza di meglio, usare una sorgente di emanazioni molto debole, assai più debole di quella adoperata dal Rehns.

Noi possiamo solo affermare che nelle nostre mani l'esperimento è fallito, e ciò non può dipendere che da due ragioni: o da non esserci messi nella ricerca nelle precise condizioni di quella del Rehns o da qualche errore che in questa ne abbia turbato il risultato.

Dato l'insuccesso ottenuto in questi primi tentativi, noi abbiamo creduto nostro dovere di esaminare la questione in tutta la sua larghezza, sperimentando separatamente colle emanazioni e colle radiazioni o con le une e le altre riunite insieme dopo averle artificialmente separate; e questo, tanto per soluzioni di radio che si sa emettere una quantità maggiore di emanazioni, quanto per radio allo stato solido contenuto nella solita scatoletta inglese, col quale appunto erano state fatte la maggior parte delle nostre precedenti ricerche.

In tali ricerche, poi, abbiamo operato sempre con virus fisso, che dava febbre alla fine della 4ª giornata o nel corso della 5ª e che uccideva costantemente in 6 $^1/_2$-7 giorni, come quello che ci avrebbe permesso di concludere dopo un tempo minore di osservazione.

a) Esperienze con sali di radio usati in soluzione. — Per queste esperienze noi ci siamo valsi dello stesso campione che aveva servito per quelle precedenti; la rispettiva soluzione fatta, come dicemmo, in 5 cc. di acqua distillata, era contenuta in un apparecchio analogo a quello produttore di emanazioni fabbricato dalla casa Armet de Lisle e del quale possiamo risparmiarci la descrizione rimandando alla figura e relativa descrizione date nell'ultimo catalogo della casa stessa.

Da tale apparecchio le emanazioni venivano condotte mediante un tubo di vetro attraversante un tappo di gomma fin quasi alla superficie della emulsione di virus posta nel fondo di una provetta nella quantità di $^1/_2$ cc. circa.

In una seconda serie di ricerche, al dispositivo sopra ricordato, si aggiungeva un secondo campione di radio chiuso in tubo di vetro (1), campione

(1) Questo campione che appartiene all'Istituto di Chimica di Bologna fu messo a

che veniva messo direttamente nella emulsione sottoposta alle emanazioni.

Finalmente in altre ricerche si faceva uso solo del detto campione chiuso in tubo di vetro saldato alla lampada che s'immergeva nell'emulsione di virus come nelle precedenti.

In tal modo nel primo caso si sperimentava solamente colle emanazioni, nel secondo colle emanazioni e radiazioni insieme e nell'ultimo esclusivamente colle radiazioni.

I risultati di queste ricerche furono i seguenti:

Tutti gli animali inoculati col virus sul quale avevano agito le sole emanazioni (2) per la durata di 24 ore morirono di rabbia contemporaneamente ai controlli; invece sopravvissero quelli (3) operati con virus esposto contemporaneamente, e per la stessa durata dei precedenti, alle emanazioni ed alle radiazioni: in ultimo morirono di rabbia come i controlli gli animali iniettati con emulsione esposta, sempre per lo stesso tempo, alle sole radiazioni.

Questo significa che le emanazioni e le radiazioni separate, nelle condizioni di esperimento in cui ci siamo posti, non hanno alcuna azione in vitro sul virus rabido; e che per ottenere la sua scomposizione occorre fare agire contemporaneamente sullo stesso virus le une e le altre insieme. Ciò troverà piena conferma nei risultati conseguiti con l'altra serie di esperimenti.

b) *Esperienze con sali di radio usato allo stato secco.* — In tali esperienze ci siamo valsi di due campioni di radio che sapevamo, nelle condizioni accennate nelle nostre precedenti pubblicazioni, scomporre completamente il virus fisso dopo una esposizione di 6 ore.

Di questi campioni, uno, contenuto nella solita scatoletta modello inglese e costituito da 1 dcg. di bromuro di radio a 500.000 U. R. a Ctg., serviva come sorgente per le emanazioni, l'altro, costituito da 2 Ctg di bromuro di radio a 100.000 U. R. a Ctg., come sorgente per le radiazioni.

A questo fine, e per eliminare rigorosamente la fuoriuscita dall'apparecchio delle emanazioni, e nello stesso tempo per non variare affatto le condizioni relative al passaggio delle radiazioni, la solita scatoletta inglese che conteneva il campione in parola, era stata chiusa entro una scatola di piombo a perfetta tenuta con un foro in corrispondenza della superficie radiante sul quale era fissato con mastice a caldo lo stesso schermo di mica tolto dallo interno dell'apparecchio.

Per usufruire poi delle sole emanazioni del campione n. *1* ci si valeva del fatto che queste possono essere condotte mediante un tubo di vetro, e

---

nostra disposizione dal ch.mo prof. G. Ciamician, che qui ci piace di ringraziare; era costituito da 5 millig. di bromuro di radio acquistato dalla casa D. Richard Stheiner di Hamburgo; non era dichiarato quale valore radio attivo possedesse.

che le radiazioni sono completamente arrestate da uno schermo di piombo, ed in conformità di questi concetti si disponeva il relativo apparecchio.

Questo era quindi costituito da una piccola camera di vetro a perfetta tenuta che conteneva la scatoletta col campione n. *1* e le emanazioni che fuoriescono erano condotte mediante un tubo di vetro a doppia piegatura ad angolo retto con angoli alterni interni fra loro, in un'ampolla, pure di vetro, nella quale doveva essere collocata la provetta di alluminio con la piccola quantità di emulsione di virus rabido da sperimentare; l'ampolla in parola e tutta la parte superiore dell'apparecchio erano protette dalle radiazioni che s' irradiavano dallo stesso campione mercè un grosso schermo di piombo.

Quando poi si voleva sperimentare insieme l'effetto delle emanazioni e delle radiazioni, allora la provetta di alluminio contenente il virus si faceva poggiare entro l'ampolla di vetro ricordata sopra il secondo campione protetto, come è stato detto, per impedire assolutamente la fuoriuscita delle emanazioni.

Il risultato di queste esperienze è stato molto netto; morirono nello stesso tempo dei controlli tutti gli animali operati con virus sottoposto alle sole radiazioni (4) anche se la durata della esposizione fu di 16-24 ore; invece vissero tutti tre i conigli inoculati sotto la dura madre colla emulsione rabida stata esposta contemporaneamente per 16 ore alle emanazioni ed alle radiazioni.

Riguardo al tempo necessario per aversi in tal modo la scomposizione completa del virus rabido, noi non abbiamo cercato il termine minimo; interessandoci più che altro l'accertamento del fatto. Possiamo solo affermare che mediante l'azione contemporanea delle emanazioni e delle radiazioni provenienti da sorgenti separate, come fu operato con l'apparecchio precedentemente descritto, il tempo necessario per aversi la scomposizione completa del virus è un poco maggiore di quello dato dai due campioni, quando per ciascuno di essi si utilizzano in modo diretto e nella maniera da noi indicata le emanazioni e le radiazioni che regolarmente producono.

Infatti, mentre in questo ultimo caso bastano 6 ore per annullare completamente ogni azione patogena del virus rabido inoculato sotto la dura madre dei conigli, invece quando si fanno agire sullo stesso virus le emanazioni e le radiazioni che vengono rispettivamente da due campioni diversi, una esposizione per ugual tempo non è più sufficiente per aversi i medesimi effetti e l'emulsione rabida provata sotto la dura madre del coniglio determina la morte come nei controlli.

È che la cosa debba essere così è facile a comprendersi, perchè col dispositivo che abbiamo dovuto adottare per sperimentare l'azione combinata delle emanazioni e delle radizioni sul virus rabido, le prime debbono fare un cammino assai più lungo per arrivare alla emulsione di sistema nervoso

e quindi, in ragione del maggior tempo necessario perchè le emanazioni stesse possano riempire tutto l'apparecchio, deve verificarsi un ritardo nella loro azione.

Questi risultati, pertanto, ci permettono di concludere che, nelle condizioni in cui ci siamo posti, per aversi la scomposizione del virus rabido, tanto con soluzioni di sali di radio, quanto con gli stessi sali allo stato secco, è assolutamente necessaria la presenza delle emanazioni come già risultava dalle nostre precedenti ricerche.

Inoltre ci fanno conoscere che a tale effetto le sole emanazioni non sono sufficienti e che occorre insieme il concorso delle radiazioni. In altre parole la scomposizione in vitro del virus rabido è data dall'azione contemporanea delle emanazioni e delle radiazioni, mentre nell'animale, come abbiamo detto, bastano le sole radiazioni per impedire od arrestare gli effetti dello stesso virus e guarire la malattia.

Tutto questo, poi, sempre che si ottemperi alla condizione già accennata in altro lavoro, cioè di sottoporre in vitro all'azione del radio solo piccola quantità di emulsione rabida (alcuni decimi di cc.) e di dare alla massa esposta la maggior superficie possibile. Che se la quantità del virus esposto fu assai maggiore (5-10 cc.) allora buona parte della emulsione si sottrae all'azione delle emanazioni e le prove subdurali con essa praticate uccidono nello stesso tempo dei controlli.

Quindi, se con le nostre ricerche può dirsi risolta la questione scientifica relativa alle ragioni che determinano la scomposizione in vitro del virus rabido a mezzo del radio, lo stesso non può affermarsi per la questione pratica diretta ad ottenere grandi quantità di virus scomposto da servire come vaccino e intorno alla quale ci stiamo adesso appunto occupando.

È facile poi intendere la differenza notata fra l'azione in vitro e quella nell'animale quando si ricorda quanto fu accennato in altro lavoro [1] a riguardo di quest'ultima, cioè che essa si esplica efficacemente solo in alcuni periodi della malattia che corrispondono alle prime fasi di sviluppo del germe in cui verosimilmente si hanno forme evolutive facilmente attaccate e distrutte dai raggi del radio, mentre fallisce in modo costante nei periodi più tardivi della malattia in cui si trovano forme maggiormente resistenti che poco o nulla sono influenzate dallo stesso mezzo fisico. Ne viene quindi che mentre nell'animale si può agire vittoriosamente nella rabbia colpendo la malattia in quel periodo in cui si hanno solo forme iniziali del germe che sono facilmente distrutte dalle radiazioni, invece queste, come non sono più sufficienti a produrre lo stesso benefico effetto nell'ultimo periodo della malattia, così non possono agire da sole sul virus preso dal cadavere che

[1] Tizzoni e Bongiovanni, *Dell'azione curativa dei raggi del radio nella rabbia da virus di cane.* Rendiconti della R. Accad. dalle Scienze di Bologna, anno 1905-1906, seduta 26 nov. 1905.

contiene ugualmente le forme più resistenti del germe e per la distruzione delle quali, oltre alle radiazioni, occorre anche il diretto concorso delle emanazioni.

In tal modo i fatti da noi osservati in vitro e nell'animale non stanno fra di loro in aperta contraddizione come a prima vista potrebbe sembrare, ma anzi si completano, s'integrano a vicenda.

Dopo ciò, volendo risalire dalle cose riferite alla loro ragione di essere è lecito domandarci per prima quale è la parte che prendono le radiazioni nella scomposizione in vitro del virus rabido; cioè servono esse indirettamente valendo a determinare una specie di conducibilità del metallo per le emanazioni in modo che queste possano arrivare fino a contatto del virus, oppure agiscono direttamente sulla emulsione rabida, sia concorrendo con le emanazioni alla sua distruzione, sia operando semplicemente a guisa di una sensibilizzatrice ed in modo che il virus possa mediante questa risentire più efficacemente gli effetti delle emanazioni? Il fatto che le emanazioni trascinate da sole meccanicamente nel tubo col vuoto contenente il virus da sperimentare non riescono in nessuna maniera a determinare la scomposizione anche dopo un lungo contatto, mentre tale scomposizione si ottiene in modo completo solo che alle stesse emanazioni si aggiungano le radiazioni che provengono da un campione chiuso in tubo di vetro saldato alla lampada e immerso direttamente nel virus, ci sembra escludere la prima ipotesi che in difetto di cognizioni più precise noi avevamo avanzata nelle nostre precedenti pubblicazioni.

Al fine, poi, di rischiarare maggiormente tale questione noi abbiamo voluto vedere ancora se in vitro la natura del metallo di cui è costituita la provetta che contiene l'emulsione avesse qualche influenza sulla scomposizione del virus rabido in vitro; e ciò anche per stabilire possibilmente se l'influenza in questione si esercitasse secondo le note leggi della conduzione elettrica, oppure secondo il grado di permeabilità dei singoli metalli per le emanazioni emesse dal radio.

Ma a questo riguardo abbiamo potuto solamente osservare che, all'infuori dell'alluminio, tutti gli altri metalli da noi sperimentati (rame, zinco, piombo) si comportano allo stesso modo del vetro, cioè sono assolutamente inadatti a permettere che nella provetta si determini a mezzo del radio la scomposizione del virus rabido.

Così, mentre con la provetta di alluminio nelle condizioni da noi indicate basta un minimo di *6* ore di esposizione al radio per ottenersi costantemente la scomposizione completa del virus rabido fisso, invece questo virus mantiene inalterata tutta la sua potenza, e gli animali operati con esso sotto la dura madre muoiono di rabbia come i controlli, o poco tempo dopo, quando al tubo di alluminio si sostituisce un tubo di rame, di zinco o di piombo, od anche semplicemente un tubo di vetro.

E ciò pure nel caso in cui si allunga la posa ordinaria di 6 ore fino ad un tempo massimo di 24 ore cioè si espone il virus al radio per un tempo *4* volte superiore a quello necessario per ottenere effetti positivi con tubi di alluminio. Solo con provette di rame ebbe a notarsi un qualche ritardo dopo una posa abbastanza prolungata, ritardo che fu di $1\,^1/_2$-4 giorni col virus esposto rispettivamente al radio per 10-24 ore.

Quindi a riguardo della provetta che contiene l'emulsione noi possiamo affermare che la natura del metallo di cui essa provetta è costituita ha un importanza grandissima nella scomposizione in vitro del virus rabido; che di tutti i metalli provati, alluminio, rame, zinco, piombo, solo il primo, che si sa possedere la maggiore permeabilità per i raggi del radio, si mostrò atto alla produzione del fenomeno di cui è questione; che nelle esperienze in scala non fu possibile rilevare l'esistenza di un rapporto diretto fra la scomposizione del virus rabido e il grado di conducibilità elettrica dei singoli metalli o della loro permeabilità per i raggi del radio.

Matematica. — *Sopra le superficie algebriche che hanno le coordinate del punto generico esprimibili con funzioni meromorfe quadruplamente periodiche di due parametri.* Nota I di G. Bagnera e M. de Franchis, presentata dal Corrispondente Enriques.

1. È noto che, se

$$(1) \qquad X = \Phi_1(u, v) \quad , \quad Y = \Phi_2(u, v) \quad , \quad Z = \Phi_3(u, v)$$

sono funzioni meromorfe di u, v, che posseggano le quattro coppie di periodi fondamentali:

$$(2) \qquad \begin{matrix} \omega_1 , \omega_2 , \omega_3 , \omega_4 \\ \omega_1' , \omega_2' , \omega_3' , \omega_4' , \end{matrix}$$

e tali che esse non si possano considerare come funzioni di un solo parametro dipendente da u, v, fra X, Y, Z intercede una sola relazione algebrica irriducibile:

$$(3) \qquad F(X, Y, Z) = 0.$$

Conviene distinguere due casi:

1) Ad un punto della superficie F corrisponde, a meno di periodi, una sola coppia di parametri u, v.

Allora diremo che F è una superficie *iperellittica appartenente* alla tabella (2); ogni funzione meromorfa di u, v che possegga i periodi (2) si esprime, com'è noto, *razionalmente* con X, Y, Z.

2) Ad un punto della superficie F corrisponde un numero $n > 1$ di coppie incongrue di parametri u, v.

Allora, se costruiamo una superficie *iperellittica* appartenente alla tabella (2):

$$(4) \qquad x = \varphi_1(u, v) \quad , \quad y = \varphi_2(u, v) \quad , \quad z = \varphi_3(u, v),$$

possiamo scrivere:

$$(5) \qquad \begin{aligned} X &= R_1(x, y, z) \\ Y &= R_2(x, y, z) \\ Z &= R_3(x, y, z) \end{aligned}$$

essendo le R funzioni razionali; e la superficie F è l'immagine di una involuzione algebrica di grado n sopra la superficie iperellittica (4); precisamente ad un punto di F corrispondono gli n punti di (4) che si hanno per le n soluzioni incongrue delle (1).

Questa involuzione può avere curve luoghi di punti uniti e curve *fondamentali* (i cui punti cioè sono coniugati con un punto fisso). *Noi ci poniamo nell'ipotesi che l'involuzione non possegga curve fondamentali coniugate a punti uniti.* Si dimostra poi che, se la superficie F, immagine della involuzione, non è birazionalmente identica ad una rigata (razionale od ellittica), l'involuzione non possiede curve luoghi di punti uniti. Noi ci mettiamo addirittura in questo caso.

Siano (u, v) , (u', v') due punti coniugati dalla involuzione, (x, y, z), (x', y', z') le loro coordinate: dimostriamo in primo luogo x', y', z' sono funzioni analitiche *uniformi* di u, v. E difatti, se (u, v) descrive un ciclo chiuso nello spazio reale a 4 dimensioni dove si rappresentano i parametri u e v, questo ciclo può ridursi infinitesimo con deformazione continua senza traversare punti nei quali accada la coincidenza di (x', y', z') con qualcun altro dei coniugati di (u, v), e ciò perchè i punti uniti dell'involuzione ed i loro coniugati sono isolati, in forza delle ipotesi fatte.

Se allo stesso punto (x, y, z) facciamo invece percorrere un ciclo chiuso *sopra la superficie* (4), u e v ritornano, in generale, aumentati di periodi, e può il punto (x', y', z') scambiarsi con un altro dei coniugati di (x, y, z); dunque x', y', z' non sono, in generale, funzioni razionali di x, y, z.

Per renderci conto di questi scambi, basta studiare ciò che avviene per i cicli chiusi di (4) che corrispondono alle 4 coppie di periodi (2). Per uno di questi cicli, i punti del gruppo individuato da (x, y, z) subiranno una permutazione; ma, giacchè il numero di queste permutazioni è finito, ripetendo il ciclo un conveniente numero di volte, ogni punto del gruppo riprende il suo primitivo posto.

Si vede dunque che è possibile determinare un numero intero Δ tale che i cicli corrispondenti ai periodi

$$(2)' \qquad \begin{matrix} \Delta\omega_1 & \Delta\omega_2 & \Delta\omega_3 & \Delta\omega_4 \\ \Delta\omega_1' & \Delta\omega_2' & \Delta\omega_3' & \Delta\omega_4' \end{matrix}$$

ed alle loro combinazioni lascino fermo ogni punto del gruppo, ed in particolare (x', y', z').

Si consideri ora la superficie iperellittica:

$$(4)' \qquad \xi = \varphi_1\left(\frac{u}{\Delta}, \frac{v}{\Delta}\right), \quad \eta = \varphi_2\left(\frac{u}{\Delta}, \frac{v}{\Delta}\right), \quad \zeta = \varphi_3\left(\frac{u}{\Delta}, \frac{v}{\Delta}\right)$$

la quale non è altro che la stessa (4); però, scritta così essa *appartiene* alla tabella (2)'. Infatti le funzioni φ riprendono, per ipotesi, i loro valori *solo quando* gli argomenti $\frac{u}{\Delta}, \frac{v}{\Delta}$ aumentano di periodi (2), cioè quando u, v aumentano di periodi (2)'.

Giacchè le funzioni x, y, z di u, v ammettono i periodi (2)' esse si esprimono razionalmente con ξ, η, ζ. Anche x', y', z' si esprimono razionalmente con ξ, η, ζ. Infatti x', y', z' sono, da una parte, funzioni algebriche di ξ, η, ζ e d'altra parte, quando il punto (ξ, η, ζ) descrive sopra (4)' un ciclo chiuso, il punto corrispondente (x, y, z) descrive sopra (4) un ciclo chiuso che è una combinazione dei cicli corrispondenti a (2)', e perciò x', y', z' riprendono i valori iniziali.

La trasformazione semplicemente razionale che fa passare dal punto (x', y', z') al punto (ξ, η, ζ) porta u', v', che sono due *integrali semplici di prima specie* di (4) calcolati nel primo punto, in due integrali semplici di (4)' calcolati nel secondo punto, cioè nel punto $\frac{u}{\Delta}, \frac{v}{\Delta}$; ma ogni così fatto integrale di (4)' è una combinazione lineare di $\frac{u}{\Delta}, \frac{v}{\Delta}$, e perciò si ha:

$$(6) \qquad \begin{aligned} u' &= \alpha u + \beta v + c \\ v' &= \gamma u + \delta v + c' \end{aligned}$$

con $\alpha, \beta, \gamma, \delta, c, c'$ costanti tali che $\alpha\delta - \beta\gamma$ non sia nullo.

Questa è la forma delle soluzioni del sistema (1) espresse mediante una di esse.

2. Tutte le sostituzioni lineari (6) formano un *gruppo* Γ, perchè esse trasformano in sè uno stesso gruppo di punti coniugati; di questo gruppo Γ consideriamo il sottogruppo G, *invariante* in Γ, costituito da tutte le operazioni (6) che siano del tipo:

$$u' = u + c \quad , \quad v' = v + c';$$

in G è, a sua volta, contenuto il gruppo *fondamentale* di (4), cioè il gruppo formato da tutte le operazioni:

$$u' = u + \Omega \quad , \quad v' = v + \Omega',$$

essendo Ω ed Ω' una coppia di periodi.

L'indice di quest'ultimo gruppo rispetto al gruppo principale Γ è evidentemente il grado n della involuzione; se denotiamo con i l'indice dello stesso gruppo rispetto a G, sarà $\frac{n}{i}$ l'indice di G rispetto a Γ.

Si costruisca ora una superficie iperellittica:

$$f(\xi, \eta, \zeta) = 0$$

il cui gruppo fondamentale sia G; ciò è possibile perchè le funzioni meromorfe di u, v che restino inalterate per le operazioni di G *esistono*: un esempio è fornito dalle (1) stesse, le quali non si alterano per tutte le operazioni di Γ ed in particolare per quelle di G.

Giacchè il gruppo Γ contiene G, le X, Y, Z sono funzioni razionali di ξ, η, ζ, e, siccome G contiene il gruppo fondamentale di (4), le ξ, η, ζ si esprimono razionalmente con x, y, z. Dunque, la nuova superficie iperellittica (ξ, η, ζ) è l'immagine di una involuzione, evidentemente di grado i, sopra la (4), e la nostra superficie F è l'immagine di una involuzione di grado $\frac{n}{i}$ sopra la superficie (ξ, η, ζ).

L'indice i vale 1 solo quando G coincide col gruppo fondamentale di (4); in ogni altro caso, possiamo abbassare il grado della involuzione passando ad un'altra superficie iperellittica.

Abbiamo dunque il diritto di supporre che G sia il gruppo fondamentale di (4); allora noi diremo brevemente che il gruppo Γ è *normale* rispetto alla tabella (2).

Sotto questa ipotesi, ogni operazione di Γ rappresenta una trasformazione *birazionale* della superficie iperellittica (4) in sè. Infatti, quando nelle (6) aumentiamo u e v di periodi, u' e v' aumentano pure di periodi e reciprocamente, perchè, in caso contrario, Γ conterrebbe operazioni del tipo:

$$u' = u + c \quad , \quad v' = v + c'$$

senza che (c, c') fosse una coppia di periodi. Dunque:

La superficie F *è immagine di una involuzione sopra una superficie iperellittica, generata da un gruppo finito di trasformazioni birazionali della superficie iperellittica in sè.*

Ad ogni operazione del sottogruppo invariante G di Γ corrisponde l'identità; conviene dunque considerare Γ rispetto al *modulo* G.

3. Il *genere* (geometrico) p e la *irregolarità* j della superficie F si possono in modo facile determinare con la semplice ispezione delle operazioni di Γ.

I numeri interi p ed j si lasciano ordinatamente definire come il numero degli integrali doppî di 1ª specie ed il numero degli integrali semplici di 1ª specie linearmente indipendenti che la superficie che si considera possiede.

Anzitutto osserviamo che ogni integrale doppio o semplice di 1ª specie della superficie F, viene, dalla trasformazione razionale (5), portato in un integrale di egual nome della superficie iperellittica (4), e, siccome una superficie iperellittica possiede, come è noto, un solo integrale doppio di 1ª specie e due soli integrali semplici di 1ª specie linearmente indipendenti, per la superficie F può essere:

$$p = 0, 1 \quad \text{ed} \quad j = 0, 1, 2.$$

Supponiamo $p = 1$. L'integrale doppio di 1ª specie di F:

$$\iint R(X, Y, Z)\, dX\, dY,$$

quando si esprime con u, v servendosi delle (1), deve ridursi all'unico integrale omonimo di (4) che è, a meno di un fattore costante:

$$\iint du\, dv.$$

Dunque, facendo il detto cambiamento di variabili, si ha:

$$R(X, Y, Z)\, dX\, dY = du\, dv.$$

Se ora scriviamo u', v' al posto di u, v, il primo membro di questa eguaglianza non si altera; segue che:

$$du'\, dv' = du\, dv$$

e perciò il determinante Jacobiano:

$$\frac{D(u', v')}{D(u, v)} = \alpha\delta - \beta\gamma$$

vale 1.

E sussiste anche la proposizione reciproca, cioè che, se tutte le sostituzioni di Γ sono unimodulari, la superficie F è di genere 1. Dunque:

La superficie F *é di genere zero o di genere uno secondo che esiste o non esiste una sostituzione di* Γ *che non sia unimodulare.*

Per ciò che riguarda la irregolarità j di F, si hanno i seguenti risultati:

1) *Le superficie* F *che hanno la irregolarità eguale a 2 sono soltanto le superficie iperellittiche.*

2) *Per le superficie* F *che hanno l'irregolarità eguale ad 1, il corrispondente gruppo normale* Γ *è ciclico, e la sua sostituzione generatrice ha uno dei moltiplicatori eguale ad 1 e l'altro diverso da 1.*

Fuori dei casi 1) e 2) la superficie F è regolare. Si osservi che le superficie F di irregolarità 1 sono sempre di genere zero.

4. Si consideri una operazione di Γ fuori di G; una siffatta operazione esiste, a meno che, essendo Γ supposto normale, la superficie F non sia birazionalmente identica alla superficie iperellitica (4).

Questa operazione, con un cangiamento lineare dei parametri, se occorre, supponiamola ridotta al tipo:

$$(6)' \qquad u' = \lambda u + c \quad , \quad v' = \mu v + c';$$

i numeri λ , μ sono ciò che si chiamano i *moltiplicatori* della sostituzione che si considera; nel nostro caso essi sono radici dell'unità, perchè il gruppo Γ è di grado finito (mod. G).

Intanto, come già si è detto, quando u e v aumentano di periodi, u' e v' debbono aumentare di periodi; si ha dunque per i valori $1 , 2 , 3 , 4$ dell'indice ν:

$$(7) \qquad \begin{aligned} \lambda\omega_\nu &= a_{\nu 1}\omega_1 + a_{\nu 2}\omega_2 + a_{\nu 3}\omega_3 + a_{\nu 4}\omega_4 \\ \mu\omega'_\nu &= a_{\nu 1}\omega'_1 + a_{\nu 2}\omega'_2 + a_{\nu 3}\omega'_3 + a_{\nu 4}\omega'_4 , \end{aligned}$$

essendo le a numeri interi.

Segue che λ , μ sono radici dell'equazione di 4° grado:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \varrho & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} - \varrho & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} - \varrho & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} - \varrho \end{vmatrix} = 0 .$$

Allora, se m è il grado (mod. G) del gruppo ciclico generato da (6)' e $\varphi(m)$ è la solita funzione enumeratrice di Gauss, deve essere:

$$\varphi(m) \leq 4 ,$$

e perciò dobbiamo considerare soltanto i seguenti valori di m:

$$m = 2 , 3 , 4 , 5 , 6 , 8 , 10 , 12 .$$

Ecco una nostra proposizione fondamentale la cui dimostrazione è troppo lunga per essere riportata qui:

Se λ , μ non sono numeri quadratici, il gruppo Γ porta sempre a superficie F *razionali.*

Ammesso ciò, dobbiamo ritenere:

$$m = 2 , 3 , 4 , 6 ,$$

e λ , μ possono quindi essere scelti esclusivamente fra:

$$1 , -1 , i , -i , \varepsilon , -\varepsilon , \varepsilon^2 , -\varepsilon^2 ,$$

essendo ε una radice cubica immaginaria dell'unità.

Tutti questi casi di moltiplicazione complessa delle funzioni iperellittiche, se si eccettua il caso

$$u' = -u + c \quad , \quad v' = -v + c' ,$$

esigono speciali relazioni tra i periodi; si tratta dunque di funzioni iperellittiche *singolari*.

Per arrivare a queste relazioni osserviamo che, in corrispondenza alla sostituzione (6)′, i periodi di u e v subiscono simultaneamente, come mostrano le (7), una sostituzione lineare quaternaria la cui matrice è quella formata coi numeri interi α. Questa sostituzione è di ordine finito e precisamente dello stesso ordine di (6)′.

Ora, se cambiamo i periodi fondamentali, ponendo per i valori 1, 2, 3, 4 dell'indice ν:

$$\Omega_\nu = h_{\nu 1}\omega_1 + h_{\nu 2}\omega_2 + h_{\nu 3}\omega_3 + h_{\nu 4}\omega_4,$$
$$\Omega'_\nu = h_{\nu 1}\omega'_1 + h_{\nu 2}\omega'_2 + h_{\nu 3}\omega'_3 + h_{\nu 4}\omega'_4,$$

dove le h sono interi il cui determinante vale $+1$ o -1, i nuovi periodi Ω_ν, Ω'_ν subiranno per la stessa (6)′ una nuova sostituzione quaternaria che è una trasformata della prima.

E possiamo approfittare della arbitrarietà delle h per ridurre, caso per caso, la matrice della α a forma semplice.

Riassumeremo i nostri risultati scrivendo le tabelle ridotte alle quali siamo giunti e le sostituzioni generatrici del corrispondente gruppo Γ; ad ognuno di questi gruppi corrisponde una superficie F.

Noi possediamo già, per la maggior parte di queste superficie, le equazioni esplicite; per le altre ci proponiamo di proseguire la nostra analisi tentando prima una rappresentazione parametrica con le funzioni Θ iperellittiche. Ma non ci facciamo illusione circa le gravi difficoltà che presenta il problema, difficoltà dovute principalmente all'indole riposta delle relazioni che intercedono tra i moduli delle funzioni in discorso.

Matematica. — *Sulla risoluzione apiristica delle congruenze binomie*. Nota di Michele Cipolla, presentata dal Corrispondente A. Venturi.

Matematica. — *Sugli integrali multipli*. Nota di G. Fubini, presentata dal Socio Luigi Bianchi.

Queste Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Geografia fisica. — II. *Applicazioni geologiche della Teoria elastica delle dislocazioni tectoniche.* Nota di Luigi De Marchi, presentata dal Corrispondente T. Levi-Civita.

1. *Deformazioni in una zona costiera.* — Dalle formole trovate nella precedente Comunicazione nell'ipotesi di due striscie sottilissime, l'una aggravata, l'altra alleggerita, si passerebbe facilmente, per il principio della sovrapposizione dei piccoli movimenti, alle formole più generali pel caso di un numero qualsiasi di rette parallele sollecitate, comunque disposte, purchè siano soddisfatte le condizioni dell'equilibrio rigido $\Sigma p = 0 \quad \Sigma cp = 0$, dove con p si denotano le pressioni, positive o negative, e con c le distanze delle rispettive rette d'applicazione da una retta parallela considerata come asse delle y, la cui intersezione con un piano verticale qualsiasi, in cui basterà studiare le deformazioni, chiameremo *origine*.

Limitiamoci al caso di un sistema continuo di forze normali alla superficie, di cui le positive siano tutte da un lato e le negative tutte dall'altro lato dell'asse delle y e che vadano prima crescendo e poi decrescendo in valore assoluto col crescere della distanza, e in modo che siano soddisfatte le accennate condizioni. Questo caso risponde all'ipotesi della degradazione di un continente contiguo al mare, degradazione che è massima lungo una certa zona, e il cui prodotto viene depositato in proporzioni sempre crescenti prima sulla pianura e poi nel mare, dove vi è pure una zona di massima sedimentazione.

Le formole relative si potranno ottenere, in alcuni casi più semplici, per integrazione delle formole (5-7) della precedente Memoria; ma noi possiamo farci anche per semplice induzione una rappresentazione del modo in cui sono distribuiti gli spostamenti. Noi dovremmo infatti ripetere per ogni coppia di forze contrarie, applicate a punti situati l'uno da una parte e l'altro dall'altra dell'origine, le conclusioni della precedente Memoria e sommare gli spostamenti. Per ciascuna coppia, e quindi per la somma di tutte, sulla verticale dell'origine lo spostamento verticale è nullo, e il movimento è discendente dal lato della sedimentazione, ascendente dal lato della degradazione. *In superficie si ha la formazione di una grande sinclinale, o geosinclinale, dal primo lato e di una grande anticlinale. o geoanticlinale, dal secondo, i cui assi coincideranno presso a poco colle linee di massima sedimentazione e di massima degrazione* (1). L'affondamento e l'ele-

(1) Si può obbiettare che gli scandagli delle grandi fosse oceaniche non hanno rivelato che un esiguo strato di sedimenti a radiolarie e globigerine, ma, come vedremo,

vamento superficiali per 3, 4 mila metri di sedimento possono raggiungere parecchie migliaia di metri.

Lo spostamento orizzontale u in superficie è nullo, tranne che nella zona di applicazione delle forze, dove è costante, *vi è cioè in questa zona uno scorrimento traslatorio dalla geoanticlinale verso la geosinclinale.*

In profondità ogni coppia di forze determina una curva $u = 0$, che divide una regione profonda, dove la u è positiva (cioè diretta dalla geosinclinale verso la geoanticlinale), da una regione superficiale ed esterna, dove la u è negativa; questa curva ha la forma indicata nella fig. 2 (Mem. preced.), e interseca la verticale dell'origine nel punto A (centro di rotazione) ad una profondità che è circa un quarto della distanza delle due forze. Per le forze più vicine all'origine il vertice di questa curva è assai prossimo alla superficie. Nella somma degli spostamenti le aree delle u positive e negative particolari a ogni coppia danno origine, sovrapponendosi, a una curva risultante $u = 0$, il cui punto d'intersezione coll'asse delle z, cioè il centro di rotazione della massa, è assai più vicino alla superficie di quello rispondente alla coppia di maggiore intensità. Abbiamo quindi sotto la zona sollecitata uno strato relativamente non molto profondo, dove la u è negativa, mentre fuori della zona stessa questo strato cresce in profondità fino a diventare infinito. La u negativa è massima sulla verticale dell'origine, ma può presentare dei massimi secondarî anche in altri punti su ogni orizzontale, e specialmente attorno alle zone di massimo sprofondamento e sollevamento.

Nelle zone più esterne, tanto da una parte che dall'altra della zona sollecitata, la componente verticale, discendente da un lato, ascendente dall'altro, diminuisce lentamente cosicchè uno strato orizzontale ivi non fa che inclinarsi lentamente, mentre si sprofonda o si solleva, verso l'interno dal lato della sinclinale, verso l'esterno dal lato dell'anticlinale.

2. *Dissimetria dei rilievi montuosi.* — Uno degli argomenti, su cui il Dana e il Suess [1] maggiormente insistono per dimostrare la falsità della teoria del sollevamento, è la dissimmetria di tutte le catene montuose, che presentano un pendìo molto più ripido da un lato che dall'altro, e precisamente verso le grandi fosse oceaniche o verso le pianure o le grandi valli sprofondate. Così le Alpi verso la Valle del Po, l'Appennino verso il Mediterraneo, i Carpazi verso il piano Ungherese, gli Allegany verso l'Atlantico, le Rocciose e le Ande verso il Pacifico ecc. Questo fatto risponde al nostro concetto che le grandi dislocazioni orogenetiche rispecchiano deformazioni elastiche

---

queste fosse, tanto nell'Atlantico che nel Pacifico, rappresenterebbero il risultato di un processo già finito. Inoltre è a notarsi che nelle fosse è più intenso il processo di costipamento dei materiali, e che finalmente i depositi stessi organici possono nascondere la natura elastica del fondo.

[1] Vedi in particolare Suess, *Die Entstehung der Alpen*, Wien 1875, cap. II, III.

progressive, conseguenza del progressivo trasporto del materiale di denudazione delle terre emerse nei mari. Il massimo e più rapido dislivello prodotto da questi spostamenti si presenta infatti nella zona sollecitata, mentre al di là del massimo rilievo tutta la superficie si eleva, degradando dolcemente verso l'esterno e determinando quindi un gradiente molto più dolce.

Com'è noto, secondo Suess il processo orogenetico non sarebbe che una manifestazione della contrazione degli strati superiori della crosta terrestre, per effetto del raffreddamento del globo, contrazione che in alcune regioni si verifica più in senso verticale che orizzontale, in altre più in senso orizzontale che verticale; nelle prime si avrebbero aree di sprofondamento, nelle seconde aree di corrugamento e lungo le linee di separazione le pieghe sollevate si troverebbero a strapiombo sulle aree sprofondate, giustificando la ripidità del pendìo assai maggiore da quel lato che non dal lato opposto, dove le pieghe andrebbero a morire gradatamente. A questa teoria si oppongono varî argomenti (1); mi basterà accennare al fondamentale, che cioè il raffreddamento terrestre, certamente lentissimo, non è sufficiente a spiegare i grandi dislivelli e la sensibile riduzione del raggio terrestre che sarebbe rappresentato dai corrugamenti orogenetici. Secondo un calcolo di Rudski (2) un raffreddamento di circa S^{o} in un milione d'anni non darebbe al *massimo* che un abbassamento di 7,21 piedi. La teoria elastica non fa che sostituire a questa una causa più evidentemente effettiva.

3. *Formazione di pieghe secondarie e loro inclinazione.* — La teoria fu svolta nell'ipotesi che la crosta terrestre sia omogenea, isotropa e perfettamente elastica, mentre, come già si disse (Mem. preced., § 1), essa è costituita da strati di resistenza diversissima. Poichè le tensioni elastiche si trasmettono come in un corpo omogeneo (ibid., § 3), gli strati meno resistenti presenteranno spostamenti più accentuati, tanto in senso orizzontale che in senso verticale. Chiusi fra strati più resistenti essi si piegheranno come gli strati di stoffa nella classica esperienza di Hall. Tale corrugamento, che si svolge in modo molto lento, è reso possibile senza frattura evidente per le rocce elastiche dalla loro costituzione stessa, e per molte rocce compatte dalla plasticità relativa, per la quale esse, anche soggette a piccole forze, non obbediscono alla legge di Hooke, ma si deformano progressivamente (Mem. prec., § 1). Si comprende quindi che, continuando il processo di deformazione per ere geologiche, esse abbiano potuto per piccole deformazioni successive subire contorsioni molto complicate. Negli strati superiori più liberi di deformarsi il corrugamento sarà più regolare e darà origine a una serie di pieghe più regolari. Queste pieghe potranno essere ad asse verticale

(1) V. il mio *Trattato di geografia fisica*, Milano 1901, pag. 93.

(2) Rudski, *Deformationen der Erde unter der Last des Inlandeises* (Bull. dell'Acad. des Sciences de Cracovie 1899, pag. 171).

o inclinato comunque, ma anche nel primo caso *esse tenderanno a rovesciarsi, per la diversa velocità che presentano a varia profondità negli spostamenti ulteriori.*

Se consideriamo infatti una piega anticlinale formatasi dal lato della geosinclinale, ma nella zona di sollecitazione, sappiamo che lo spostamento orizzontale va crescendo col diminuire della profondità, essendo massimo alla superficie. La cresta dell'anticlinale si sposta quindi verso la cavità più che non si sposti la radice, e quindi l'asse andrà inclinandosi verso l'esterno del rilievo montuoso. Lo stesso dicasi di una piega sinclinale, la cui valle rimarrà indietro nello spostamento relativo, rivolgendosi sempre più la concavità verso l'esterno.

Analogamente dall'altro lato della catena in formazione, poichè lo spostamento orizzontale è nullo alla superficie e cresce colla profondità, le radici delle pieghe saranno spinte sotto la catena, mentre le selle anticlinali o le ali sinclinali rimarranno all'indietro, e l'asse delle pieghe andrà quindi sempre più inclinandosi verso l'esterno.

Questa inclinazione dell'asse sarà favorita anche dagli spostamenti verticali, che vanno crescendo, tanto da una parte che dall'altra, quanto più le masse si avvicinano alla zona di massimo elevamento.

Questa inclinazione predominante delle pieghe verso l'esterno è un fatto riconosciuto dai geologi (1).

4. *La regione prealpina.* — Chiamiamo regione prealpina (*Vorland* di Suess) la regione che si estende al di là del rilievo in formazione, e che, come si è detto, partecipa al movimento ascendente, ma con intensità che va lentamente degradando mano mano che ci allontaniamo dal rilievo stesso. Ricordiamo, come carattere distintivo di questa regione, che alla superficie lo spostamento orizzontale è nullo e va crescendo colla profondità, e tanto più rapidamente quanto più siamo vicini al rilievo, mentre a sensibile distanza da esso lo spostamento orizzontale si mantiene piccolo fino a grande profondità. Tutta questa regione quindi si eleva lentamente in blocco senza deformazioni

(1) Suess, *La face de la terre*, trad. franç. Paris, vol. I (1897), pag. 142: « cependant, Thurmann l'a depuis longtemps demontré pour le Jura et Heim lui-même en indique des nombreux exemples dans son grand ouvrage, l'observation nous apprend que, dans une région donnée, la majorité des plis sont déjétés dans un seul et même sens, et de telle sort que la tête du pli est dirigée vers l'extérieur, et la pointe du synclinal suivant vers l'intérieur: dans la plus grande partie des Alpes, par conséquent, les anticlinaux font face au nord et les synclinaux regardent au sud. Cette circonstance donne l'explication de la règle énoncée par B. Studer, à savoir que le couches recourbées en C, dans les Alpes suisses, tournent leur concavité vers l'extérieur ». Non si esclude però la possibilità anche di pieghe rovesciate verso l'interno. Per es. una sinclinale aperta verso l'esterno può essere sollevata più alla punta che all'estremità delle sue ali e potrà quindi affiorare alla superficie coll'aspetto di un'anticlinale rovesciata verso l'interno (Doppia piega di Glarus).

notevoli, e, se la stratificazione è orizzontale, si manterrà tale anche nel sollevamento; in generale la massa conserverà quella condizione di corrugamento che ha assunto nel suo tragitto attraverso gli strati profondi.

Questa regione prealpina, superficialmente ferma (rispetto al moto orizzontale), si presenta quindi in aperto contrasto colla regione fortemente corrugata intorno al rilievo; le pieghe anticlinali di questa saranno rovesciate verso di essa, e anche sopra di essa. Ci si presenta spontaneo l'esempio notissimo del Giura piegato che si rovescia per estensione di chilometri sul Giura tavolare. Ma Suess ha messo in evidenza come questo contrasto si affermi lungo tutto il bordo settentrionale del sistema Alpino-Carpatico, il cui sviluppo verso nord è evidentemente influenzato dalla presenza di una serie di massicci arcaici, dal massiccio della Francia centrale alla grande pianura russa, contro i quali sarebbe andata a infrangersi la grande ondata del corrugamento alpino, generata da una spinta da sud. Questi massicci non sono altro che *penepiani* [1] che subirono un sollevamento più o meno accentuato in epoca terziaria anche inoltrata, cioè contemporaneamente all'ultimo sollevamento alpino. Essi sono separati da zone più basse, perchè o erano tali anche prima del sollevamento generale, o rimasero indietro nel sollevamento stesso: in alcuni casi, come nella formazione della valle inferiore del Reno, e della bassura boema, siamo probabilmente nel secondo caso. Secondo la nostra teoria questo sollevamento recente sarebbe un corollario del sollevamento alpino dovuto alla formazione della fossa mediterranea; ma su estensione così grande non avrebbe potuto verificarsi senza rotture, che avrebbero dato origine a fosse non di sprofondamento, ma di minore sollevamento.

5. *Flessure, fratture e salti, scorrimenti* (*nappes de charriage*). — Le rapide variazioni dello spostamento, sia verticale che orizzontale, potranno dare origine anche a pieghe monoclinali, a flessure, a scorrimenti di una massa sull'altra, e, quando la tensione superi il limite d'elasticità, a fratture, lungo le quali lo scorrimento potrà avvenire più facilmente. È più facile che flessure e fratture si verifichino lungo piani verticali o molto inclinati, perchè la componente verticale della tensione (Mem. prec., § 3) è assai più intensa dell'orizzontale, ed è assai più facile che si verifichino dal lato *interno* (verso la cavità), che non dal lato esterno del rilievo, poichè sul primo lato è più rapida la variazione della tensione. Questa conclusione risponde

[1] Questi *penepiani* a struttura corrugata sono dalla maggior parte dei geologi considerati come l'ultimo prodotto della degradazione subaerea di rilievi montuosi, che sarebbero stati *rasati al suolo*, come se una grande pialla fosse passata sulla regione. Difficilmente noi possiamo rappresentarci un processo siffatto subaereo; io credo che molti penepiani si formarono in profondità per lo scorrimento relativo delle masse l'una sull'altra lungo piani, come ne abbiamo un esempio nella *grande faille du Midi* nel bacino carbonifero del Pas de Calais (Suess. *Face de la Terre*, II, p. 183).

al fatto (1); mi basti citare il contrasto tra il versante meridionale e il settentrionale delle Alpi, e in particolare la rete di fratture periadriatiche, che i geologi austriaci avrebbero riscontrato nelle Alpi orientali, molte delle quali furono però dal Dal Piaz (2) risolute in semplici flessure con stiramenti.

In una piega anticlinale rovesciata l'ala inferiore, per gli spostamenti successivi, è spinta verso il rilievo più dell'ala superiore, se la piega è sul lato esterno, ed è spinta fuori dal rilievo meno dell'ala superiore, se la piega è sul lato interno (§ 3). Il tetto della piega s'avanza quindi in ambedue i casi sul muro, dando origine alla *struttura embriciata* (3) rivelata da Gressly nel Giura, e constatata generalmente nella tectonica alpina.

Questi scorrimenti possono assumere dimensioni tali, specialmente in profondità, dove la massa è più plastica, e la piega può essere stirata in modo, che si spezzi. Allora per i successivi spostamenti la radice della piega, che si mantiene più aderente al rilievo, o è spinta verso di esso più della punta staccata, si allontanerà progressivamente da questa, che rimarrà isolata a distanza sempre crescente. Quando per il progressivo moto di sollevamento i due frammenti emergeranno alla superficie, la radice si troverà molto più elevata e a distanza dalla punta, la quale poserà come una massa esotica su terreno stratigraficamente indipendente. Questo processo può dare una spiegazione delle così dette *nappes de charriages*, *masse esotiche, klippen* studiate da varî autori lungo tutta la zona delle Prealpi settentrionali (4). È naturale che esse si incontrino di preferenza sul versante esterno, che ha subìto un sollevamento generale, mentre il versante interno a non grande distanza dal rilievo si sprofonda, e quindi le selle staccate rimangono sepolte. Questa circostanza parmi provare che le masse esotiche non sono scivolate *superficialmente* (5) durante il sollevamento alpino, perchè in tal caso avrebbe dovuto essere più facile lo scivolamento lungo il versante più ripido, cioè verso l'interno, e dovrebbero quindi essere più frequenti da questo lato le masse esotiche.

6. *Intrusioni ed eruzioni vulcaniche.* — Nella rotazione generale della massa profonda attorno al centro A, che si trova a profondità di decine di chilometri, se da un lato le masse sedimentari vanno continuamente sprofon-

(1) Suess, *Die Entstehung der Alpen*, pag. 53 e *passim*. — *La face de la Terre*, t. I, pag. 162 e seg.

(2) Dal Piaz, *Sulla tectonica dei monti fra il Brenta e i dintorni del Lago di Santa Croce*. Padova 1905.

(3) Suess, *La face de la Terre*, I, pag. 145 e seg.

(4) Vedi la recente Memoria di Haug, *Les Nappes de Charriage des Alpes calcaires septentrionales*, in Bulletin de la Soc. Géol. de France 1906, pag. 359 e seg.

(5) Termier P., *Les nappes des Alpes orientales et la synthèse des Alpes*. Bull. de la Soc. Géol. de France, 1904, pag. 711 e seg. « *Je dois admettre un déplacement superficiel, une translation d'ensemble du pays dynarique sur le pays alpin* » (pag. 761)

dando, sotto la cavità, dall'altro lato si elevano delle masse sempre più profonde. Si comprende perciò come le catene, che hanno incominciato il loro sollevamento in epoca molto remota, presentino dei nuclei di rocce cristalline, le quali però in molti casi possono essere arrivate alla superficie in epoca relativamente recente. Si avrebbero in questo caso *intrusioni* di graniti, gneiss e scisti cristallini, anche entro sedimenti superficiali molto più recenti. Queste intrusioni possono essere favorite da una forza espansiva propria delle rocce cristalline medesime, che, sia per l'alta temperatura, sia perchè soggette a forti tensioni negative o di stiramento, che abbassino il punto di fusione (la t_{33} della Mem. preced., § 3 è ascendente, e decrescente in valore assoluto colla profondità sotto la regione in sollevamento), sviluppino abbondante copia di gas, o anche entrino in fusione. In questo caso la roccia può penetrare allo stato liquido e gasoso, spezzando gli strati superiori e diramandosi entro di esse con apofisi, come quelle p. es. osservate da Baltzer nel massiccio dell'Aar [1]., o anche erompendo all'esterno in forma di eruzione vulcanica.

È noto che il vulcanismo attuale e più recente è limitato alle zone di recente dislocazione, e segue quasi esclusivamente le linee dei grandi rilievi montuosi, generalmente costieri. Molti vulcani posano sui rilievi montuosi (Ande, Rocciose, Caucaso, Appennino, Africa, Giappone), altri sono in isole non molto lontane dalla costa (Antille, Mediterraneo, Egeo, Antille orientali). Ma gli studî pazienti di Rudolph [2] dimostrerebbero che anche la maggior parte delle eruzioni sottomarine si verificano lungo la zona circumpacifica e lungo la zona dei mediterranei, cosicchè si è portati a credere (benchè manchino documenti sufficienti per affermarlo) che anche le fosse di sedimentazione sono soggette a manifestazioni vulcaniche. Lo studio della distribuzione delle tensioni orizzontali, nel caso schematico, che la sedimentazione e la degradazione siano concentrate lungo striscie sottili, ci ha dimostrato che esiste una tensione nulla lungo il piano mediano al di sotto dell'asse di rotazione e lungo due falde di cilindro circolare che uniscono quest'asse alle rette di sollecitazione (Mem. prec. fig. 1). Lungo questa superficie complessa, la cui sezione ha presso a poco la forma di un Y a braccia concave verso l'alto, la roccia è stirata da tensioni orizzontali opposte, e lungo la gamba dell' Y sono anche opposte le tensioni verticali. Lungo questa superficie sono quindi più facili le fratture con distacco che aprirebbero lo sfogo al vulcanesimo sotterraneo, il quale troverebbe il suo sbocco in superficie nelle due zone sollecitate. Nel caso di una zona continua di sollecitazione, le condizioni saranno più complesse, ma la superficie di frattura avrà sempre una disposizione analoga, per la quale una frattura mediana diverge negli strati superficiali venendo a sboccare in due zone parallele verso la geoanticlinale e verso la

(1) *Neues Jahrbuch für Miner. Geol. u. Palaeont.* XVI Beilage-Band, pag. 292 seg.

(2) Rudolph E., *Ueber submarine Erdbeben und Eruptionen.* Beiträge zur Geophysik Stuttgart. Bd. I, II, IV. Vedi specialmente Bd. I, 3e Abschnitt, pag. 226 e seg.

geosinclinale, determinando sulla prima una serie di vulcani subaerei, e nella seconda una serie di vulcani subacquei.

7. *Formazione dei bacini oceanici.* — Lungo il piano mediano, la cui retta superficiale definisce teoricamente la linea di costa, gli spostamenti e le tensioni verticali sono in senso opposto, e quindi lungo di essa sono più facili le fratture verticali con salto. La superficie si solleva da un lato e si sprofonda dall'altro a scatti, che possono spiegare i terremoti costieri, e danno origine a un gradino, dove inizialmente la superficie era in pendìo continuo. Così si stabilisce un dislivello più rapido tra la regione sprofondata e la sollevata, che determina più nettamente il distacco tra il bacino oceanico e il blocco continentale.

Il processo ha però un limite. L'elevazione di un rilievo montuoso in immediata vicinanza del bacino oceanico arresta l'afflusso a questo delle acque continentali, determinando nuove linee di displuvio verso la regione prealpina. Si arresterà quindi lo sprofondamento nella geosinclinale primitiva, e se ne inizierà uno nuovo lungo un'altra zona che si sprofonderà in una geosinclinale nuova. Così vediamo che i principali fiumi alpini sono sul versante nord, quelli delle Rocciose e delle Ande sul versante est, il che ci direbbe che il processo di formazione delle geosinclinali mediterranea e circumpacifica è in fase decrescente o di arresto, e che è già iniziato un processo di nuovo approfondamento dell'Atlantico, verso il quale affluisce la grande maggioranza dei maggiori fiumi.

I grandi bacini oceanici, colle profonde fosse terminali e i rilievi centrali, si possono spiegare come prodotti dalla sedimentazione proveniente dai continenti circostanti, che avrebbe dato origine a geosinclinali sul contorno, ma nello stesso tempo avrebbe determinato lo sprofondamento, ma in grado minore, anche di tutta la zona compresa: schematicamente il processo sarebbe rappresentato dalla deformazione elastica prodotta da due pressioni lungo linee parallele. E molte deduzioni se ne potrebbero forse ricavare sulla forma ed età di questi bacini.

Conclusione. — La grande ristrettezza dello spazio mi ha costretto ad enunciare, in forma che può sembrare troppo assoluta, tutte le conseguenze della teoria, in quanto possono avere applicazione ai fatti geologici. Spero di poterle svolgere, in altro lavoro più esteso, in modo più completo e colle necessarie riserve.

Parmi tuttavia che il fondamento della teoria meriti qualche considerazione dai geologi. Essa non è in fondo che uno svolgimento più rigoroso della *teoria isostatica*, che la Geodesia moderna considera come dimostrata dalle sue misure, astronomiche e gravimetriche, del Geoide (1). Al fonda-

(1) Vedi Guarducci F., *XV conferenza generale dell'Associazione geodetica internazionale* (Budapest 1906). *Relazione*, in Rivista geogr. ital., novembre 1906.

mento, o vago o ipotetico, dato a questa teoria dalle ipotesi di Pratt e di Faye, si sostituisce il fondamento fisico delle leggi dell'elasticità, adottate come vere in prima approssimazione. Abbiamo veduto come esse conducano naturalmente a conclusioni che, nelle linee generali, rispondono a fatti geologici. Abbiamo veduto di più (Mem. prec., § 4) come esse diano ragione, almeno in via approssimativa, di quel compenso fra le irregolarità superficiali di forma e le irregolarità profonde di densità che mantiene al Geoide con tanta approssimazione la sua forma ellissoidica. Nessun'altra teoria, nè quella della dilatazione di Mellard Reade, nè quella della contrazione di Dana, Suess e altri, si accorda con tale postulato necessario, perchè suppone la concentrazione di masse superficialmente corrugate su aree più ristrette, senza una corrispondente modificazione delle masse profonde.

Fisica. — *Ricerche ulteriori sopra la conducibilità termica a basse temperature* (1). Nota del dott. Pietro Macchia, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

1. In una Nota precedente (2) ho mostrato come il metodo di Wiedemann e Franz per la misura della conducibilità relativa di sostanze diverse alla medesima temperatura, possa modificarsi in modo da fornirci anche il mezzo di confrontare le conducibilità d'una stessa sostanza a temperature differenti. In quella stessa Nota sono descritte diverse esperienze, tutte eseguite a temperature superiori a 0° C. Nella prima parte di questa seconda Nota mi propongo di descrivere brevemente alcune esperienze fatte a temperature più basse, e di confrontarle con le precedenti.

2. Queste nuove esperienze furono eseguite nella stessa maniera, sopra la medesima asta di piombo e con lo stesso apparecchio descritti nella Nota citata; l'estremo superiore dell'asta e l'ambiente di essa fu mantenuto alla temperatura di circa 15° mediante una corrente d'acqua, precisamente con la stessa disposizione usata nelle prime esperienze; l'unica differenza consisteva in ciò che il tubicino B (fig. 1 della Nota precedente), invece che nell'apparecchio riscaldante, veniva ora introdotto in un recipiente cilindrico di vetro uso Dewar riempito e rifornito frequentemente d'aria liquida.

In questa maniera, fatto il vuoto fino ai raggi catodici, la temperatura della sezione inferiore, 1, (v. fig. cit.) dell'asta si manteneva sufficientemente costante a circa — 94°, mentre la sezione superiore, 9, si manteneva a 12° circa.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica della R. Università di Pisa diretto dal Prof. A. Battelli.

(2) Rend. R. Acc. dei Lincei, Serie V, vol. XV, pag. 62 (1906).

Riferisco, come esempio, nelle tabelle seguenti i risultati di due serie di esperienze fatte ciascuna durante 3 o 4 ore, a partire dal momento in cui si è già stabilito lo stato stazionario delle temperature lungo l'asta.

In queste tabelle, simili a quelle della nota precedente, sono scritti nella prima colonna i numeri d'ordine delle sezioni dell'asta, di cui le temperature osservate per ogni serie di letture sono scritte nelle colonne seconda, terza e quarta; nella quinta ho riportato le medie, nella sesta gli eccessi t_n della temperatura ambiente su quella dell'asta, e nella penultima e nell'ultima colonna i quozienti $2r''$, $2p''$, relativi a tre sezioni dell'asta che sono rispettivamente ad intervalli di 50 mm. e di 100 mm.

TABELLA III.

Temperatura degli estremi: — 100° e + 15,4. Ambiente a 15,4.

	Temperature dell'asta			Medie	Eccessi t_n	$\frac{2r''}{t_n}$ $\frac{t_{n-1}+t_{n+1}}{t_n}$	$\frac{2p''}{t_n}$ $\frac{t_{n-2}+t_{n+2}}{t_n}$
1	— 93,9	— 94,0	— 93,0	— 93,6	109,0	—	—
2	— 58,1	— 58,4	— 57,4	— 57,9	73,4	—	—
3	— 34,2	— 33,9	— 33,4	— 33,8	49,2	—	—
4	— 19,4	— 19,2	— 18,9	— 19,2	34,6	2,12	—
5	— 9,0	— 8,7	— 8,2	— 8,6	24,0	2,13	2,51
6	— 1,3	— 1,1	— 1,0	— 1,1	16,5	2,13	2,50
7	+ 4,1	+ 4,3	+ 4,5	+ 4,3	11,1	2,11	2,48
8	+ 8,4	+ 8,5	+ 8,6	+ 8,5	6,9	2,11	—
9	+ 11,8	+ 12,1	+ 12,0	+ 11,9	3,5	—	—
	—	—	—	—	Medie	2,12	2,49

TABELLA IV.

Temperature degli estremi: — 100° e + 16.4. Ambiente a 16,4.

	Temperature dell'asta		Medie	Eccessi t_n	$\frac{2r''}{t_n}$ $\frac{t_{n-1}+t_{n+1}}{t_n}$	$\frac{2p''}{t_n}$ $\frac{t_{n-2}+t_{n+2}}{t_n}$
1	— 94,0	— 94,2	— 94,1	110,5	—	—
2	— 58,4	— 58,8	— 58,6	75,0	—	—
3	— 34,1	— 34,7	— 34,4	50,8	—	—
4	— 19,4	— 19,8	— 19,6	36,0	2,12	—
5	— 4,6	— 9,2	— 8,9	25,3	2,12	2,48
6	— 1,1	— 1,6	— 1,4	17,8	2,10	2,45
7	+ 4,6	+ 4,2	+ 4,4	12,0	2,11	2,44
8	+ 9,0	+ 8.7	+ 8,9	7,6	2,11	—
9	+ 12,5	+ 12,4	+ 12,4	3,9	—	—
	—	—	—	Medie	2,11	2,46

Nel calcolare le costanti $2r''$ e $2p''$ non ho tenuto conto delle sezioni 1 e 2 per le quali gli eccessi t_1 e t_2 superano anche i 60° C., ciò che non potrebbe permetterci di applicare la formola (5) della Nota citata, la quale può essere invece legittimamente applicata in tutta la porzione compresa fra le sezioni 3 e 9 per cui gli eccessi non superano nemmeno i 50° C. Le medie dei valori trovate per queste costanti sono in queste condizioni: $2r'' = 2.115$ e $2p'' = 2.476$.

3. I risultati così ottenuti in queste esperienze confrontiamoli ora per mezzo delle formole già trovate con quelli ottenuti nelle esperienze I, oppure nelle II precedenti, eseguite tutte come ho già detto sulla medesima asta di piombo, per dedurne poi i rapporti fra le conducibilità del piombo stesso alle diverse relative temperature. Il procedimento è in tutto simile a quello adoperato nella Nota citata e qui lo riassumerò brevemente.

Se k'' e h'' indicano rispettivamente i coefficienti medî di conducibilità interna ed esterna relativi alle presenti esperienze, quando si confrontino queste medesime con le esperienze I eseguite fra 15° e 100° con l'ambiente a 15°, adottando per queste ultime le indicazioni già usate, dalla (5) (Nota cit.) dovremo avere

$$\frac{k''}{k} \cdot \frac{h}{h''} = \frac{\log^2 (r + \sqrt{r^2 - 1})}{\log^2 (r'' + \sqrt{r'' - 1})} = \frac{\log^2 (p + \sqrt{p^2 - 1})}{\log^2 p'' + \sqrt{p''^2 - 1})}.$$

Sostituendo i valori relativi otteniamo dai due quozienti rispettivamente: 1,368 e 1,378; cioè, in media,

$$\frac{k''}{k} \cdot \frac{h}{h''} = 1{,}373. \tag{8}$$

Troviamo allora nel solito modo il valore di $\frac{h}{h''}$. Se T'' indica la temperatura assoluta di una sezione compresa nella porzione 4-7 dell'asta e T_0'' la temperatura assoluta dell'ambiente nelle presenti esperienze, otteniamo, col procedimento già usato,

$$\frac{h}{h''} = \frac{T^3 + T^2 T_0 + T T_0^2 + T_0^3}{T''^3 + T''^2 T_0'' + T'' T_0''^2 + T_0''^3}.$$

Ponendo qui successivamente per T, T_0 e per T'' T_0'' i valori, dedotti dalle esperienze I e dalle ultime, relativi alle sezioni 4, 5, 6 e 7, troviamo successivamente $\frac{h}{h''} = 1{,}234$; $= 1{,}184$; $= 1{,}161$; $= 1{,}162$; e quindi potremo porre

$$\frac{h}{h''} = 1{,}185.$$

Dalla (8) otteniamo allora il rapporto fra il coefficiente medio k'' di conducibilità fra le temperature di circa — 35° e + 12° ed il coefficiente k fra 16° e 70° circa, cioè

$$\frac{k''}{k} = 1{,}158 \,. \tag{9}$$

Confrontando invece nella stessa maniera le medesime presenti esperienze con le altre esperienze II con l'ambiente a 100° della Nota precedente; troveremo il rapporto $\frac{k''}{k'}$ fra il coefficiente k'' medesimo e il coefficiente medio k' fra le temperature di circa 60° e 100°; cioè

$$\frac{k''}{k'}\frac{k'}{h''} = 2{,}759 \,,$$

e

$$\frac{k'}{h''} = 2{,}344 \,,$$

da cui

$$\frac{k''}{k'} = 1{,}177 \,. \tag{10}$$

Dividendo la (9) per la (10) ritroviamo naturalmente per $\frac{k}{k'}$ il valore 1,016 già trovato nella detta Nota.

4. Tentai poi di modificare la disposizione sperimentale in modo da poter giungere con questo metodo anche alla misura del coefficiente di conducibilità relativo fino alla temperatura dell'aria liquida. Tutto quanto il cilindro MN, il tubicino B compreso (fig. 1, Not. cit.) fu a questo scopo introdotto in un grande cilindro di vetro uso Dewar del diametro interno di 10 cm. e della lunghezza di 65 cm. In questo recipiente che veniva riempito e via via rifornito d'aria liquida, si poteva mantenere per un tempo assai lungo l'estremo inferiore dell'asta e tutto l'ambiente di essa alla temperatura di — 183° C. circa.

In tali condizioni l'estremo superiore dell'asta doveva essere mantenuto ad una temperatura costante possibilmente non superiore a — 80° circa; per la necessità che la legge di Newton fosse applicabile, per ogni singola esperienza a date temperature, agli intervalli di temperatura fra una porzione assai grande dell'asta e l'ambiente. Ma qui ho incontrato gravissime difficoltà pratiche nel fatto che tanto i miscugli frigoriferi di anidride carbonica solida e etere, o anidride carbonica solida e acetone, quanto le correnti frigorifere (come la corrente di etere di petrolio attraverso un serpentino immerso in uno dei miscugli suddetti, o immerso nel miscuglio di aria liquida e etere), non si mantenevano affatto a temperatura sufficientemente costante nell'intervallo di sette o otto ore in cui durava l'esperienza.

Quindi pur ripromettendomi di ritornare su questo metodo appena trovato in seguito il modo di preparare una grande quantità di un liquido che abbia il punto di ebollizione intorno a — 80°, deliberai intanto di adoperare un'altro metodo per determinare il coefficiente di conducibilità del piombo alle bassissime temperature (1).

5. Il nuovo metodo è fondato sulla misura diretta delle due quantità da cui dipende il coefficiente di conducibilità interno, cioè: la caduta di temperatura e la quantità di calore trasmesso nell'unità di tempo. Consideriamo un cilindro metallico PP′ (v. fig. 2) di sezione s; se manteniamo una delle sue basi, la base P, ad una temperatura costante qualunque superiore o inferiore alla temperatura ambiente, e se il cilindro stesso è supposto circondato da un involucro impenetrabile per il calore, dopo un certo tempo tutto il cilindro assumerà la temperatura uniforme della base P.

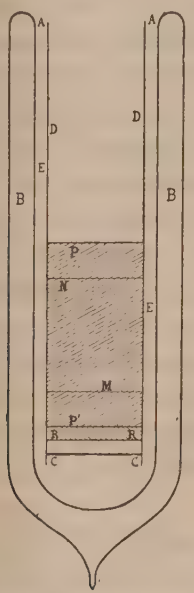
E se allora comunichiamo all'altra base P′ in ogni unità di tempo, una quantita di calore, Q, nota, in modo uniforme e continuo, dopo un certo tempo si stabilirà lo stato stazionario delle temperature in tutto il cilindro, per modo che per ogni sezione del cilindro stesso passerà in tempi uguali la medesima quantità di calore. Cioè, se consideriamo due sezioni normali M ed N del cilindro, la quantità di calore che passa attraverso lo strato MN in un secondo sarà precisamente uguale a Q. Troviamo dunque subito

$$(1) \qquad Q = ks \frac{t_1 - t_2}{d},$$

dove k è il coefficiente di conducibilità interno della sostanza data (che è lecito ammettere come costante essendo l'intervallo di temperatura $t_1 - t_2$ fra le due sezioni sempre piccolo); t_1 è la temperatura della sezione M, t_2 quella della sezione N e d la distanza fra le due sezioni stesse. Se possiamo dunque, in modo sufficientemente approssimato, realizzare le condizioni così definite; misurando, oltre Q, le due temperature t_1 e t_2, la distanza d e il raggio del cilindro, possiamo da questa formola avere senz'altro k. Ora ci avviciniamo, in modo per il nostro caso sufficiente, alla condizione necessaria

(1) Non mi fermo qui sopra una Nota di W. Peck (Phil. Mag., vol IV, 1902) nella quale egli trova per mezzo delle funzioni di Bessel la soluzione rigorosa del problema della conducibilità in un'asta infinitamente lunga (tale, praticamente, cioè, che la radiazione all'estremità fredda sia trascurabile) e da questa soluzione deduce due condizioni a cui deve soddisfare la soluzione approssimata di Fourier per un'asta pure infinitamente lunga. Non mi pare che queste condizioni, o almeno una di esse, siano realmente necessarie per il caso delle esperienze di Wiedemann e Franz che non è quello di un'asta infinitamente lunga, e quindi non mi pare siano giuste le obbiezioni che Peck fa contro quelle esperienze medesime; ma posso aggiungere in ogni caso che il piombo, date le dimensioni dell'asta, tanto nelle esperienze di Wiedemann e Franz quanto in queste mie, è appunto uno dei metalli che soddisfa a tutte e due le condizioni.

di avere il cilindro circondato da un involucro impenetrabile per il calore, valendoci della proprietà isolante in grado altissimo dei recipienti a doppia parete argentata uso Dewar, quando il vuoto sia spinto in essi al massimo possibile. Descriverò intanto l'apparecchio semplicissimo e la disposizione che mi ha servito a fare le esperienze, e poi darò una prova la quale confermerà che la precedente asserzione è giustificata.



6. Un cilindro PP′ (fig. 2) dello stesso piombo puro di Kahlbaum di cui era fatta l'asta di tutte le esperienze precedenti, tornito con precisione, del diametro, di 32,85 mm. e della lunghezza di circa 7 cm. portava saldato circolarmente alla sua base superiore P un manicotto DD, dello stesso diametro che serviva a mantenere la base superiore P ad una temperatura costante vicinissima a quella di un liquido posto o fatto scorrere in esso. Per comunicare in modo uniforme una determinata quantità di calore alla base inferiore P′ mi servii di correnti elettriche costanti con la seguente disposizione. La base stessa P′ ben piallata era saldata accuratamente ad un disco di rame del diametro di 32,85 mm. e dell'altezza di circa 5 mm., ed a questo disco RR, per mezzo di tre sottili viti metalliche saldate ad esso e di apposite piccole madreviti di avorio, veniva fissato parallelamente alla base alla distanza di circa 2 mm., un anello circolare di avorio o di amianto, che portava dei fori all'estremità di corde parallele ed equidistanti; con questo mezzo distesi un filo di constantana di 0,2 mm., o di resistina di 0,1 mm. di diametro, sopra tutta l'area di un cerchio pure di 32,8, mm. di diametro, lungo corde parallele equidistanti di circa mm. 1,5,

in modo che i tratti paralleli uguali alle corde stesse, riscaldandosi, non si toccassero. La corrente era poi condotta agli estremi di questo filo di costantana, per mezzo di due grossi fili di rame di mm. 1,2, ben isolati e saldati a quegli estremi stessi.

Per la misura della potenza della corrente riscaldante e quindi della quantità di calore da essa sviluppato in un secondo determinavo l'intensità I per mezzo di un galvanometro in derivazione sopra una piccola resistenza e graduato con un voltametro inserito nel circuito principale: e determinavo pure la differenza di potenziale, E, agli estremi del filo riscaldante, congiungendo questi estremi con una bussola di Wiedemann, in cui era inserita una resistenza di 100,000 Ohm., che quindi dava deviazioni proporzionali alla differenza di potenziale medesima. Per questa misura della potenza mi son valso, specialmente quando il filo riscaldante era di costantana, anche dell'altra formola $I^2 R$, avendo misurato esattamente la resistenza, R, del filo riscaldante stesso.

La caduta di temperatura veniva misurata determinando le temperature delle sezioni M ed N distanti di 38,52 mm. per mezzo ancora di coppie termo-elettriche perfettamente uguali fra loro, fatte con due fili uno di costantana e uno di rame di 0,2 mm. di diametro, e congiunte col solito galvanometro di Thomson. Una giuntura di ognuna di queste veniva saldata più o meno profondamente entro fori di circa 0,5 mm. di diametro praticati con cura nel cilindro corrispondentemente alle sezioni M ed N medesime. Due altre coppie di confronto, uguali a queste restavano sempre montate a parte, si graduavano via via nelle varie condizioni di temperatura relative alle diverse esperienze e si paragonavano con le prime.

Per completare la descrizione del semplice apparecchio, aggiungerò che i varii fili conduttori così necessari, molto bene isolati, venivano portati nella parte superiore AA attraverso la lana strettamente avvolta sui cilindri PP' e DD, e il tutto veniva introdotto con moderato sforzo in un ottimo recipiente cilindrico BB uso Dewar del diametro di 50 mm. e lungo 20 cm.. L'intercapedine EE veniva poi ancora più strettamente riempita di lana, e poi chiusa con mastice in AA.

7. Operando con un apparecchio così fatto sono due le cause d'errore a cui possiamo andare incontro: 1° Noi misuriamo il calore sviluppato nel filo riscaldante CC e ammettiamo che tutto quanto venga condotto solamente attraverso il cilindro fino al bagno superiore in DD: trascurando così la quantità di calore che può venir condotta pure nello stesso senso dalla lana dell'intercapedine EE, dalla parete di vetro e dal sottile strato di argento di questa parete stessa. Questo errore ci farebbe dunque mettere in calcolo una quantità di calore passante per il cilindro PP', più grande di quella che vi passerebbe realmente. 2° L'altra causa d'errore dipende dall'imperfetto iso-

lamento che si può ottenere col recipiente BB: e in particolare dal fatto che noi trascuriamo la quantità di calore che può venire direttamente trasmessa attraverso il recipiente BB stesso, dall'interno all'esterno, o viceversa, a seconda che si operi a temperatura più alta o più bassa di quella dell'ambiente.

In quanto alla prima causa d'errore, facendo il computo in base alla loro conducibilità, per lo strato assai sottile di lana e di aria, per lo strato di vetro e per il sottilissimo strato d'argento, troviamo che la quantita di calore da essi complessivamente condotta è addirittura trascurabile, rispetto alla quantità di calore condotta dal grosso cilindro di piombo. Per poter giudicare della seconda causa d'errore feci la seguente esperienza: versai ripetutamente aria liquida in DD, e continuai a versarla via via anche dopo cessata l'ebollizione violenta. Intanto ponendo le giunture esterne delle coppie nell'aria liquida osservavo le deviazioni del galvanometro corrispondenti alle temperature acquistate dalle sezioni M ed N. Avendo cura che l'aria liquida in cui si ponevano le giunture esterne delle coppie fosse alla stessa temperatura di quella posta sopra la base P del cilindro, (la quale per l'ebollizione violenta aveva elevato di almeno 1 o 2 e anche di più gradi il proprio punto di ebollizione), e usando della sensibilità di circa sette divisioni per grado, osservai che stabilito l'equilibrio, ciò che avveniva in meno di un'ora, le due sezioni M ed N tanto al centro quanto alla periferia avevano acquistato, a meno di $^1/_{10}$, o di $^1/_{15}$ di grado, la temperatura medesima dell'aria liquida. Questo dimostra che la quantità di calore condotta attraverso il recipiente BB dall'esterno, non è sufficiente ad elevare sensibilmente la temperatura delle diverse sezioni del cilindro rispetto alla temperatura della sua base superiore P, nemmeno in questo caso, che può ben dirsi per le presenti esperienze estremo, in cui la differenza fra la temperatura esterna e quella del cilindro era almeno di circa 200 gradi; o in altre parole la conducibilità esterna di tutto l'apparecchio e a più forte ragione della parte al di sotto di M, è trascurabile rispetto a quella della massa di piombo. Cioè nella formola (1) potevo sicuramente porre per Q la quantità di calore svoltasi nel circuito riscaldante nell'unità di tempo ossia $\frac{EI}{4,2}$, oppure $\frac{I^2R}{4,2}$.

8. Numerose esperienze furono eseguite alle diverse temperature, ponendo in DD del ghiaccio, oppure facendovi scorrere l'acqua a temperatura costante di 22-26 gradi o versandovi aria liquida; e adoperando correnti riscaldanti che variavano da $^1/_2$ a 1 ampere di intensità. La costanza delle temperature delle sezioni M, N, dopo raggiunto (in circa una mezz'ora) lo stato stazionario, era soddisfacentissima.

Riferisco i risultati avvertendo che le temperature sono la media di non meno di sei letture fatte successivamente a intervalli di una mezz'ora circa, e che risultarono concordanti a meno di $^1/_5$ di grado.

1ª Esperienza: Temperatura superiore in DDP 0°.

Temperatura della sezione M $t_1 = 25°,8$
" " " N $t_2 = 15°.2$ } medie di 6 letture.

$t_1 - t_2 = 10°,6$

$R = 9,25\ \Omega$. $I = 0,934$ amp. Coeff. di conducibilita $k = 0,0818$.

2ª Esperienza: Temperatura superiore 0°.

$t_1 = 7°,45$
$t_2 = 3°,5$ } medie di 6 letture.

$t_1 - t_2 = 3°,95$

$R = 9,25$ $I = 0,568$ $k = 0,0827$.

3ª Esperienza: Temperatura superiore 22°,5.

$t_1 = 29°,5$
$t_2 = 25°,5$ } medie di 6 letture.

$4°,0$

$R = 9,25$ $I = 0,568$ $k = 0,0817$.

4ª Esperienza: Temperatura superiore 22°.

$t_1 = 29°,0$
$t_2 = 25°,0$ } medie di 9 letture.

$4°,0$

$R = 9,25$ $I = 0,568$ $k = 0,0817$.

5ª Esperienza: Temperatura superiore — 188°.

$t_1 = -181°,9$
$t_2 = -185°$ } medie di 4 letture.

$t_1 - t_2 = 3°,1$

$R = 9,25$ $I = 0,577$ $k = 0,109$.

Nella seguente esperienza 6ª ho misurato direttamente la differenza di potenziale E, già accennata, agli estremi del filo riscaldante che è ancora di costantana come nelle precedenti:

6ª Esperienza: Temperatura superiore 26°,5.

$t_1 = 44°,7$
$t_2 = 34°,8$ } media di 9 letture.

$t_1 - t_2 = 9°,9$

$E = 7,961$ volta $I = 0,958$ $k = 0,0843$.

In quest'altra esperienza 7ª a bassa temperatura in cui ho misurato pure la E, il filo riscaldante è di resistina di 0,1 mm. per ottenere una distribuzione di esso più uniforme, e una quantità di calore assai grande anche con una corrente di debole intensità.

7ª Esperienza: Temperatura superiore — 190°.

$$\left.\begin{aligned} t_1 &= -180°,6 \\ t_2 &= -185°,1 \end{aligned}\right\} \text{media di 10 letture.}$$

$$t_1 - t_2 = \quad 4°,5$$

$$E = 7{,}938 \qquad I = 0{,}554 \qquad k = 0{,}107.$$

Se nelle prime cinque esperienze il valore di R può apparire un po' incerto poichè la temperatura che assume il filo riscaldante può essere troppo diversa da quella a cui la sua resistenza è stata determinata, tanto da dubitare che faccia sentire il suo effetto ad onta del piccolo coefficiente di temperatura; queste due ultime esperienze calcolate per mezzo della E tolgono questo dubbio, poichè la 6ª dà per k un valore abbastanza concordante con quelli ottenuti dalle prime quattro a temperature poco diverse; e la 7ª, a bassa temperatura, dà sensibilmente lo stesso valore già ottenuto dalla 5ª alle medesime temperature. Le altre esperienze da me eseguite, che per brevità qui non riferisco, sono ben concordanti con queste e non ne alterano le medie che sono, per il coefficiente di conducibilità fra le temperature di circa 4° e 45°: $k = 0{,}0825$ (valore che è perfettamente d'accordo coi valori già trovati con diversi metodi da molti sperimentatori); e per il coefficiente alla temperatura di — 183° circa: $k = 0{,}108$.

Come si vede la conducibilità del piombo cresce assai poco alle bassissime temperature, conformemente a quello che abbiamo già trovato col primo metodo per temperature più alte. Mentre secondo i risultati già riferiti di E. Giebe (v. Nota preced.) il rapporto fra il coefficiente di conducibilità del bismuto alla temperatura di — 183° e quello a 18° è: $\frac{0{,}0558}{0{,}0192} = 2{,}86$; per il rapporto analogo relativo al piombo per le temperature di — 183° e 25° troviamo: $\frac{0{,}108}{0{,}0825} = 1{,}31$.

9. La seguente tabella mette in evidenza la relazione che sussiste fra la conducibilità termica ed elettrica del piombo fino alle basse temperature. In essa sono scritti: nella prima colonna, le temperature, t, a cui sono misurati o calcolati i coefficienti di conducibilità termica, k, ed elettrica, $\varkappa$, dati rispettivamente dalle colonne seconda e terza (in unità assolute); nella quarta colonna i rapporti $(k/\varkappa)_t$ fra i valori di k e di $\varkappa$ alla medesima temperatura, mentre la quinta contiene i quozienti fra questi rap-

porti stessi e la corrispondente temperatura assoluta. Noto qui che il valore $k_{-12} = 0{,}0921$ è stato dedotto (come coefficiente medio fra $-35°$ e $+12°$) per mezzo delle relazioni (9) e (10) ottenute col primo metodo; e i coefficienti $\varkappa_{+25}$ e $\varkappa_{-12}$ sono dedotti, per mezzo dal coefficiente di temperatura assai ben conosciuto in questo intervallo (uguale a 0,0041), dal valore ottenuto a 0° da Dewar e Fleming [1] ($\varkappa_0 = 4{,}91 \cdot 10^5$), i quali hanno pure trovato il valore $\varkappa_{-183} = 16{,}6 \cdot 10^5$.

Temperatura t	Coeff. di conduc. termica k	Coeff. di conduc. elettrica $\varkappa \cdot 10^5$	$(k/\varkappa)_t$	$\left(\frac{k}{\varkappa}\right)_t \cdot \frac{1}{t+273}$
+ 25°	0,0825	4,41	1871	6,3
— 12°	0,0921	5,15	1788	6,8
— 183°	0,1080	16,60	650	7,2

La quarta colonna di questa tabella indica che il rapporto $(k/\varkappa)_t$ non si mantiene affatto costante per il piombo col diminuire della temperatura; ma, come mostra la quinta colonna, decresce, con approssimazione, proporzionalmente alla corrispondente temperatura assoluta, seguendo, cioè, assai da vicino la legge di Lorenz, per la quale $(k/\varkappa)_t \cdot \frac{1}{t+273} = cost$: Notiamo tuttavia un leggero aumento di questa quantità col decrescere di t, aumento che non può essere interamente attribuito ad errori di osservazione, e che indicherebbe che al diminuire della temperatura l'aumento della conducibilità termica è, rispetto all'aumento della conducibilità elettrica, ancora leggermente maggiore di quello richiesto dalla legge di Lorenz. Tutto ciò, che è il contrario di quello che, secondo le esperienze di Giebe, avviene per il bismuto, è assai ben concordante con le esperienze fra 0° e 100°, di Lorenz [2] stesso, dai cui risultati si deduce per il piombo:

$$(k/\varkappa)_{+100} \cdot \frac{1}{373} = 5{,}7, \quad \text{e:} \quad (k/\varkappa_0)_0 \cdot \frac{1}{273} = 6{,}0;$$

e anche con quelle più recenti di Jäger e Diesselhorst [3] pur esse estese fra 0° e 100° secondo le quali

$$(k/\varkappa)_{+100} \cdot \frac{1}{373} = 6{,}0, \quad \text{e:} \quad (k/\varkappa)_{+18} \cdot \frac{1}{291} = 5{,}9.$$

(1) Dewar e Fleming, Proc. Roy. Soc., 60, 1896.
(2) L. Lorenz, Wied Ann. 13, 428, 1882.
(3) Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt, 3, 1900.

Meteorologia. — *Dell'influenza della catena degli Appennini sulla distribuzione della pioggia nell'Italia centrale.* Nota del dott. Filippo Eredia, presentata dal Socio E. Millosevich.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisico-chimica. — *Ricerche sopra il solvente H_2S liquefatto* (1). Nota di G. Magri, presentata dal Corrispondente A. Battelli.

In una Nota precedente (2) ho descritto la disposizione sperimentale che avevo messo assieme per eseguire sui solventi inorganici e sulle loro soluzioni a bassa temperatura le seguenti misure contemporaneamente:

1° Tensione superficiale. 2° Costante dielettrica. 3° Attrito interno. 4° Conducibilità elettrica. 5° Densità. 6° Peso molecolare delle sostanze disciolte. 7° Esame dei prodotti ottenuti nella elettrolisi delle soluzioni.

In questa seconda Nota rendo conto dei particolari delle esperienze e di alcuni risultati ottenuti.

1. Era molto difficile combinare insieme nella *provetta laboratorio* (l. c.) dell'apparecchio da me descritto, tutte le varie parti necessarie alla esecuzione delle misure sopra rammentate; tanto più se si tien conto delle condizioni eccezionali in cui dovevo sperimentare.

Ecco, in breve, come furono disposte ed eseguite le misure.

Per la determinazione della *tensione superficiale* non potei adottare il solito metodo dell'innalzamento in tubi capillari perchè la temperatura, alla quale si trovava il menisco della colonnetta liquida ascendente, era sempre superiore a quella del liquido sottostante. Per ciò ricorsi al metodo dello Jaeger (3) che io disposi come mostra la fig. 1.

TT indica la sezione del tappo, il quale poi è rappresentato in prospettiva in T nella stessa figura.

g e g' sono i due tubi dell'apparecchio Jaeger i quali conducono il gas che deve gorgogliare nel liquido; g è fisso e g', che è tirato in punta più sottile e che quindi all'orifizio ha un diametro inferiore a g, è scorrevole e si muove in un sistema di tubi J', a chiusura di mercurio, per mezzo della cremagliera

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Università di Pisa, diretto dal professore A. Battelli.

(2) Rend. Acc. dei Lincei, vol. XVI, ser. 5ª, fasc. 3° (1907).

(3) Wien. Sitzber., *100,* pag. 245 (1891).

F. Il gas (1) che esce dai cannelli g e g' proviene dal gasometro G e viene asciugato, prima di giungere al tubo a tre vie t (nella figura, per non complicare il disegno, è omessa questa particolarità).

Lo spostamento del cannello g' veniva apprezzato per mezzo di un catetometro.

Per la determinazione della *densità* mi valsi di una serie di piccoli areometri D.

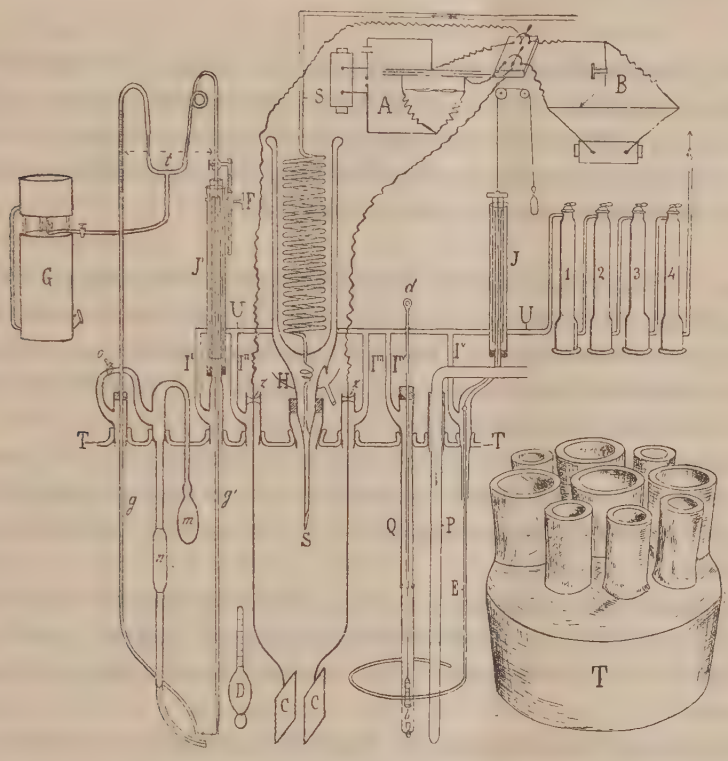


Fig. 1.

Per la misura dell'*attrito interno* adoperai l'apparecchio rappresentato in n, il quale è costituito da una specie di pipetta a pareti molto sottili che termina in basso con un capillare. Buona parte della pipetta e tutto il capillare pescavano nel liquido. L'ascensione di questo in n si otteneva mediante aspirazione con una pera di gomma m, mentre veniva chiuso con una morsetta, o semplicemente colle dita, il tubo di gomma congiunto alle parti diramate di due cannelli di sostegno.

(1) Si può usare dell'azoto o dell'aria ben asciutta, avendo provato che in questi solventi l'O e la CO_2 non influiscono minimamente, poichè rimane costante la loro conducibilità.

Due tratti segnati sotto e sopra il rigonfiamento della pipetta servivano come punti di riferimento; osservavo al solito quanto tempo il liquido impiegava nel passare dal tratto superiore all'inferiore.

Per la misura della *conducibilità elettrica* mi servii di due elettrodi CC di platino, platinati in nero, i quali facevano capo ad un commutatore che poteva stabilire la comunicazione sia con un ponte di Kohlrausch B, sia con un ponte di Nernst (fig. 1).

Per la misura della *costante dielettrica* dei solventi puri mi servii della disposizione raffigurata in A; per quella delle soluzioni adoperai un ponte di Nernst col telefono e le resistenze liquide di compensazione.

Le due robuste aste in platino, che sorreggevano gli elettrodi, erano tenute ferme e isolate da due colate di zolfo ZZ.

Per la *determinazione del peso molecolare delle sostanze disciolte*, usai il metodo crioscopico a preferenza di quello ebullioscopico, perchè con liquidi siffatti, ottenuti da gas puri, la determinazione del punto d'ebollizione del solvente o della soluzione riesce incerta, per la difficoltà che essi hanno ad entrare in regolare ebollizione.

Questo fu accennato nella Memoria in collaborazione col prof. Antony (1) ove si disse come l'H_2S liquido, in vasi Dewar non argentati, possa rimaner lungamente anche alla temperatura di — 55°, senza bollire, lasciando supporre che si trovi sovrariscaldato.

Se avessi voluto applicare il metodo ebullioscopico, oltre alla difficoltà accennata, mi sarebbe stato difficile ricondensare il vapore, mano a mano che si liberava dal liquido in ebollizione, essendo l'apparecchio già abbastanza complicato.

Ecco perchè il metodo crioscopico si presta molto bene per queste ricerche, ove per altro si possa disporre di un raffreddamento lento ed omogeneo come nel mio apparecchio ho potuto raggiungere.

Per la determinazione dell'abbassamento di temperatura adoperai delle coppie termo-elettriche, delle quali una delle saldature si trovava nel tubo P nell'apparecchio laboratorio, mentre l'altra era posta nel solvente puro che si trovava in un vaso Dewar (non rappresentato nella figura) cilindrico, non argentato, molto lungo e di piccolo diametro. Nello spazio fra le pareti dei tubi di questo vaso Dewar non era stato spinto il vuoto fino ad estreme rarefazioni, cosicchè, dopo aver riempito il vaso col solvente puro e poi immerso, a seconda dei casi, in una miscela frigorifera conveniente — CO_2 e etere, etere e aria liquida ecc., — lo scambio di calore con questa poteva determinare una lenta congelazione del liquido.

(1) Gazz. Chim. It., t. XXXV, I, 1905.

Completavano l'apparecchio: Un agitatore E che si muoveva nel sistema di chiusura J, un termometro Baudin per basse temperature ed un dispositivo Q, che permetteva di introdurre nel liquido le sostanze igroscopiche le quali venivano pesate nella boccettina *b* munita di un tappo a smeriglio. Tutti gli strumenti di misura, sopra descritti, furono opportunamente tarati con liquidi a soluzioni le cui grandezze fisiche erano ben note; venne fatta ancora la correzione per la temperatura.

2. Dapprima feci l'esperienze col solvente SO_2 già studiato da Walden e Centenerszwer (1). Per la sua preparazione mi valsi di una bombola di gas liquefatto che mi fornì la Ditta Cesare Pegna di Firenze. Il gas fu depurato e asciugato travasandolo in forti recipienti contenenti anidride fosforica. Inoltre, prima di arrivare al serpentino di liquefazione S, esso veniva fatto passare per diverse Drechsel contenenti H_2SO_4 e con ciò veniva depurata dalla SO_3 che poteva contenere.

La determinazione delle diverse costanti fisiche di questo solvente intorno al suo punto d'ebollizione mi ha portato a dati perfettamente in accordo con quelli che sono stati pubblicati dal Walden e Centenerszwer e quindi non è il caso di riportarli qui. Soltanto ricorderò che l'anidride solforosa di cui mi servii, aveva, intorno al suo punto d'ebollizione, una conducibilità, di $1{,}74 \cdot 10^{-6}$ tale da dare affidamento sulla purezza del prodotto di cui mi servivo.

Nell'anidride solforosa ho studiato inoltre le soluzioni di ioduro potassico e solfocianuro ammonico, per le quali pure ho trovate verificate, in linea generale, le misure dei ricordati autori.

Da queste prime ricerche io credo di poter già annunciare, con un certo affidamento, che, posti fra di loro in relazione la conducibilità e l'attrito interno, la costante dielettrica e la tensione superficiale, si nota che, anche a concentrazioni e a temperature molto diverse, le variazioni sono quasi sempre nello stesso senso e dello stesso ordine: tuttavia fra di loro non esiste una semplice legge di proporzionalità. Di ciò mi tratterrò più ampiamente in una prossima Comunicazione.

3. In questa nota rendo conto specialmente delle ricerche fatte sul solvente H_2S.

Determinai il punto d'ebollizione tanto sull'idrogeno solforato ottenuto nel modo ricordato nella Memoria già citata, quanto in quello preparato per sintesi diretta fra idrogeno e zolfo.

In questo caso l'idrogeno venne fornito dalla reazione fra alluminio e idrato potassico, poi fu lavato con una soluzione alcalina di acido pirogallico, quindi con altra di permanganato potassico e H_2SO_4. Lo zolfo adoperato era purissimo.

(1) Bull. de l'Ac. de Sc. de St. Petersb., giugno 1901.

Avvenuta la reazione fra H e S, l'eccesso di zolfo distillato venne trattenuto per mezzo di appositi apparecchi in vetro, mentre l'idrogeno solforato formatosi passava per una serie di colonne contenenti Ph_2O_5, quindi subiva una prima liquefazione, poi una congelazione.

Il gas liberato, in seguito a riscaldamento, dalla parte congelata, venne introdotto nell'apparecchio rappresentato nella figura 2.

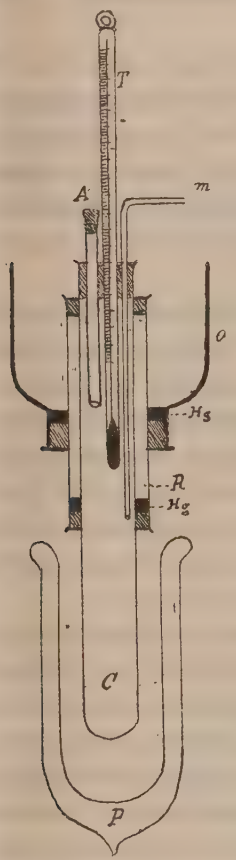


Fig. 2.

Questo è costituito da una lunga provetta C la quale porta superiormente un tappo di gomma attraversato da un termometro per basse temperature T, da un cannello *m* per cui entra il gas ed inoltre da un tubo A per il quale sfugge quello che evapora dal liquido in ebollizione. Nella figura è indicato in A un tappo che si pone nel tubicino all'atto della liquefazione dell'idrogeno solforato.

Intorno alla provetta C, nella sua parte superiore, si trova un manicotto R il quale racchiude dell'aria; intorno a questo manicotto è posto il recipiente O.

Il gas che proviene da *m* si condensa in C, quando la provetta è immersa nel bagno refrigerante contenuto nel Dewar P argentato.

Avuto così abbastanza gas liquefatto, allontanavo il Dewar P e ponevo il liquido refrigerante in O procurando che questo si mantenesse ad una temperatura un poco inferiore a quella dei vapori di H_2S, sicchè questi potessero in parte condensarsi sulle pareti di C.

Con dei pezzetti di pomice, platino od anche facendo gorgogliare nel liquido dell'aria bene asciutta, ottenni una ebollizione regolare e quindi in modo sicuro potei misurare la temperatura.

Sia coll'idrogeno solforato ottenuto dal solfuro ferroso, sia con quello ottenuto per sintesi dalle specie chimiche semplici, ebbi, in queste condizioni per la temperatura d'ebollizione alla pressione ambiente, un valore di — 62°, mentre nel liquido in ebollizione, il termometro segnava — 60°.

Il *punto di congelamento* fu determinato nell'apparecchio laboratorio coll'H_2S di entrambe le provenienze; per questo punto il termometro segnò una temperatura di — 83°.

In questa guisa potei verificare ancora che l'H_2S avuto dal solfuro ferroso era molto puro.

Per le altre costanti ottenni i seguenti valori alla temperatura di — 60°:

Densità 0,95 (acqua = 1).
Attrito interno 0,00417 (dine per cmq.).
Costante dielettrica 10,2 (aria = 1).
Tensione superficiale 25,434 (dine per centimetro).
Conducibilità praticamente indeterminabile coi comuni ponti di Kohlrausch, ma certamente molto inferiore a 4.10^{-7}, come potei verificare col mezzo di un milliamperometro sensibilissimo e la corrente continua di città a 220 Volta [1].

Riferendomi alla Memoria del Dutoit [2] e ai lavori di Schilling [3]. sull'H_2S liquefatto, devo fare osservare come il solvente H_2S non si debba ascrivere ai non dissocianti, ma bensì ad un debole dissociante.

Con ciò vanno d'accordo le conclusioni antecedentemente riferite [4]. Posso aggiungere che, non avendo la costante dielettrica dell'H_2S liquefatto un valore molto elevato ed essendo inoltre il suo potere dissociante abbastanza debole, si può concludere che anche per il caso dell'idrogeno solforato liquido sarebbe abbastanza bene verificata la considerazione del Nernst e

[1] Quasi contemporaneamente i sigg. Intosh e Iteele nella Zeit. fur. Phys. Chem. LV, 2ª parte, 1906, riportano per l'H_2S diverse costanti fisiche che io pure ho determinate; per alcune di queste io ottengo dei valori sensibilmente minori.

[2] Journ. de Chim. Phys. 1903 (loc. cit.).

[3] Amer. Chem. Journ. 1901, pag. 383.

[4] U. Antony e G. Magri (loc. cit.).

Thomson, che cioè il potere dissociante di un solvente sarebbe tanto più considerevole quanto più grande è la sua costante dielettrica.

L'idrogeno solforato liquido, come fu già osservato (1), presenta un potere solvente relativamente esteso, ma mentre i sali di basi energiche non si sciolgono in esso, i composti dei metalloidi fra loro si sciolgono abbastanza bene e determinano una certa conducibilità; così il cloruro di zolfo, il tricloruro di fosforo e di bismuto, l'ioduro e il tribromuro di fosforo. ecc.

Anche l'iodio vi si scioglie in discreta proporzione e determina conducibilità; così una soluzione di I in H_2S all'1,1 % alla temperatura di — 60° ha una conducibilità di $1{,}34.10^{-5}$.

Se questa conducibilità fosse prodotta da una dissociazione dell'H_2S in ioni H^+H^+ e $^-S^-$ si dovrebbe aver dissociato nei suoi ioni, in una soluzione contenente iodio, dell'ioduro di zolfo.

A questo scambio chimico dell'elemento coll'H_2S sembra contraddire il fatto che una soluzione di ioduro di zolfo all'1, 2 % a — 60° presenta una conducibilità di $5{,}81.10^{-6}$, molto minore di quella presentata dall'iodio solo, mentre dato quel concetto, si sarebbe dovuto ritrovare maggiore.

E d'altra parte non è tanto facile l'ammettere in questo caso una conducibilità metallica per l'iodio, dovendosi pure ascrivere all'elemento la proprietà di rendere conduttore il liquido. Questa incertezza risiede nella circostanza che, a stare attaccati alla teoria della dissociazione elettrolitica, non è facile rappresentarci quali siano in questo caso gli ioni che trasportano l'elettricità. Piu facilmente di tutto ne darebbe un'idea l'ipotesi dell'Helmotz e di Walden che può essere applicata anche al solvente H_2S.

In questo caso il potere conducente sarebbe da ascriversi all'elemento stesso, cosicchè una molecola di I si potrebbe considerare come l'unione dei seguenti ioni secondo lo schema:

$$I_2 = I^+ + I^- \text{ oppure } 2\,I_2 = 3\,I^- + I^{+++}.$$

Da questi brevi cenni si comprende facilmente di quale interesse sia il comportamento di questo solvente in presenza di quei corpi semplici o composti che senza essere nè dei sali nè degli acidi o delle basi, cioè senza poter essere considerati dei veri elettroliti, pure, in certe circostanze, sono dei buoni conduttori di elettricità e presentano una certa vivacità e rapidità nelle reazioni cui posson dar luogo, paragonabile a quella degli elettroliti.

Lo studio di queste sostanze che Walden chiama *elettroliti anormali* riesce interessante perchè fa presagire delle modificazioni importanti nella maniera di considerare gli elementi e parecchi composti inorganici; a questo riguardo ho gran fiducia che sia di sommo giovamento lo studio elettrolitico

(1) Vedi sopra.

che io mi sono prefisso delle soluzioni di questi solventi, nello svelare i cationi e gli anioni.

Infatti il concetto di anione e catione è relativo, inquantochè il presentarsi come catione od anione di una data sostanza dipende dalle proprietà chimiche degli atomi elementari che entrano in una combinazione. E se l'iodio nelle sue combinazioni coi metalli ha senza dubbio il carattere di un anione, non è escluso che nelle sue combinazioni con altri metalloidi possa fungere da catione.

Questo è anzi stato dimostrato da Walden per la SO_2 e non è difficile debba anche accadere per l'H_2S.

Le ricerche ora in corso ne daranno una risposta.

Ringrazio vivamente il prof. Battelli per i consigli e i mezzi che ha messo a mia disposizione; ringrazio ancora il prof. Antony per la larga e dispendiosa ospitalità accordatami nelle lunghe preparazioni dei numerosi prodotti che sono stati necessarî in queste prime ricerche.

Chimica. — *Sull'idrato cerico* (1). Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

È noto che l'idrato cerico, oltre che dai sali cerici con alcali caustici o dall'idrato ceroso con ossidanti, può venir preparato decomponendo col calore il perossido idrato di cerio.

P. Mengel (2), Browning e Cutler (3), Wyrouboff e Verneuil (4), ammettono che la decomposizione del perossido sia completa a 100°. R. J. Meyer e E. Markwald (5) ritengono necessario scaldare il perossido a 120°, R. J. Meyer e Jacoby (6) lo scaldano, fino a 130°. Infine L. Pissarjewski (7) ha osservato che il $Ce O_3$ mantenuto per un'ora alla temperatura di 75° si trasforma completamente in $Ce O_2$. Nessuno però di questi autori accenna alla esistenza di qualche diversità di comportamento chimico tra l'idrato cerico ottenuto dal perossido e l'idrato cerico che si ha ossidando l'idrato ceroso, per esempio con cloro. Anzi Browning e Cutler (8) hanno constatato per via jodometrica che l'idrato cerico preparato dal perossido ha composizione nor-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

(2) Z. f. anorg. Ch. 19, pag. 72 (1899).

(3) Z. f. anorg. Ch. 22, pag. 304 (1900).

(4) Bull. Soc. Ch. (3), 17, pag. 679 (1897).

(5) Ber. 33, pag. 3005 (1900).

(6) Z. f. anorg. Ch. 27, pag. 362 (1900).

(7) Z. f. anorg. Ch. 25, pag. 384 (1900).

(8) Z. f. anorg. Ch. 22, pag. 304 (1900).

male, cioè possiede un atomo di ossigeno attivo per ogni due atomi di cerio.

In un lavoro recente di Bohuslav Brauner (1) sui sali dell'acido complesso cerisolforico cogli elementi delle terre rare, è attribuito all'idrato cerico proveniente dal perossido un comportamento chimico del tutto anormale che contrasta con quanto era stato osservato finora intorno a questo composto.

Secondo Brauner l'idrato cerico che si ha per decomposizione a 100° del perossido idrato di cerio, quando venga trattato in una capsula di platino con acido solforico diluito, si scioglie con forte sviluppo di ossigeno ozonizzato dando un liquido perfettamente incoloro; non si trasforma dunque in solfato cerico ma in solfato ceroso. Quando invece l'idrato venga trattato con acido solforico in una capsula di porcellana non si ha più, secondo Brauner, alcuna riduzione nè alcuno sviluppo gazoso; l'idrato cerico si trasforma semplicemente in solfato cerico. Per spiegare l'influenza che il materiale della capsula sembra avere sull'andamento della reazione, Brauner ammette che la tendenza del jone $Ce^{\cdots\cdot}$ a ridursi a jone $Ce^{\cdots}$ secondo le equazioni:

$$4\,Ce^{\cdots\cdot} + 2O = 4\,Ce^{\cdots} + O_2$$
$$6\,Ce^{\cdots\cdot} + 3O_2 = 6\,Ce^{\cdots} + O_3$$

venga fortemente aumentata dalla presenza del platino.

Ma siccome d'altra parte l'idrato cerico preparato per ossidazione dell'idrato ceroso con cloro dà, con acido solforico, solfato cerico anche in presenza di platino, Brauner fu condotto a immaginare anche un'ipotesi sussidiaria e suppose che i due idrati cerici preparati per via diversa siano di diversa natura: che all'idrato preparato dal perossido competa una formola (forse CeO_4H_4?) diversa da quella dell'idrato ottenuto col cloro la quale secondo il Brauner è $Ce_2O(OH)_6$.

Si conoscono veramente altri casi di metalli che possono dare origine a due ossidi o a due idrati, corrispondenti allo stesso grado di ossidazione ma aventi proprietà fisiche e chimiche diverse. Basta ricordare i due ossidi mercurici (2) e le modificazioni che subiscono col tempo l'idrato di zinco (3) e l'idrato di cromo (4).

Ma in questi casi si tratta di differenza di colore e di solubilità negli alcali o negli acidi; differenze che si possono facilmente spiegare con diversità nell'idratazione, nella grandezza delle particelle, nello stato superficiale.

Nel caso osservato da Brauner si tratterebbe invece di una differenza profonda nel comportamento chimico che una semplice diversità d'idratazione com'è espressa dalle formole $Ce(OH)_4$ e $Ce_2O(OH)_6$ non basta a giustificare.

(1) Z. f. anorg. Ch. 39, pag. 285 (1904).

(2) W. Ostwald, Zeitschr. phys. Ch. 18, pag. 159; 34, pp. 69 e 495; Colson Compt. rend. 132, pag. 467; Koster e Stok Rec. trav. chim. Phys. Bas. 20, pag. 394.

(3) A. Hantzsch. Z. f. anorg. Ch. 30, pag, 338 (1902).

(4) W. Herz. Z. f. anorg. Ch. 25, pag. 155; 27, pag. 390; 28, pag. 344.

In considerazione della singolarità del fenomeno e d'altra parte della grande autorità del Brauner ho creduto interessante ripetere le sue esperienze procurando di operare nelle sue stesse condizioni.

Da una soluzione diluita di solfato ceroso (gr. 4,97 di $Ce_2(SO_4)_3$ in 100 cc.) si precipitò a freddo per aggiunta di ammoniaca e di acqua ossigenata al 3 % il perossido idrato di cerio che venne poi lavato a lungo per decantazione e quindi sospeso in acqua scaldata all'ebollizione in una capsula di porcellana.

Il perossido a caldo cambiò rapidamente il suo colore rosso-bruno, in un colore giallo-citrino svolgendo ossigeno. Dopo due ore di ebollizione si accertò colla reazione dell'acido cromico ed etere che l'idrato cerico non conteneva più nemmeno traccie di perossido. L'idrato venne allora raccolto su di un filtro, lavato di nuovo e quindi introdotto a piccole porzioni in una soluzione circa doppio normale di acido solforico scaldata a bagno maria in una capsula di platino. La soluzione si effettuò un po' lentamente senza notevole sviluppo gazoso e si ottenne un liquido aranciato a caldo e giallo a freddo il quale evidentemente conteneva sciolto del solfato cerico. In questa soluzione si dosò il cerio e l'ossigeno attivo per determinare quanta parte del cerio contenuto era nella forma tetravalente.

20 cc. della soluzione vennero trattati con ossalato di ammonio: l'ossalato di cerio precipitato diede per calcinazione gr. 0,2028 di CeO_2.

20 cc. della stessa soluzione per aggiunta di joduro potassico liberarono gr. 0,1417 di jodio: jodio calcolato per gr. 0,2028 di CeO_2 gr. 0,1495.

Dunque il 94,78 % del cerio contenuto nella soluzione era allo stato cerico. Risultati poco diversi (94,15 %, 95,09 %, 95,22 %) si ottennero impiegando in luogo di una capsula di platino a superficie lucida una capsula di platino a superficie matta, adoperando acido solforico più diluito e scaldando a temperature inferiori ai 100°.

Eseguendo la soluzione dell'idrato cerico in una capsula di porcellana con acido solforico doppio normale e scaldando a bagno maria si ottenne un liquido cerico che per gr. 0,1827 di $Ce.O_2$ liberò gr. 0,1259 di jodio: jodio calcolato gr. 0,1347: Ce^{IV}. % 93,44.

Infine venne preparato dell'idrato cerico dall'idrato ceroso con cloro: dopo un lungo lavaggio a caldo per decantazione e su filtro per eliminare ogni traccia di cloruri, esso venne sciolto nell'acido solforico diluito in una capsula di platino e si ottenne una soluzione cerica nella quale il 93,22 % del cerio contenuto era nella forma tetravalente.

In base a queste esperienze credo di poter concludere che l'idrato cerico preparato dal perossido non differisce sensibilmente nel suo comportamento coll'acido solforico diluito dall'idrato cerico preparato dall'idrato ceroso.

L'uno e l'altro si sciolgono nell'acido solforico diluito dando solfato cerico e la loro soluzione è accompagnata da una parziale riduzione la quale, anzi che dalla presenza del platino, sembra essere influenzata dalla temperatura, dalla concentrazione dell'acido e dalla durata della reazione.

I fenomeni osservati da Brauner si possono spiegare soltanto ammettendo che l'idrato cerico (preparato dal perossido) ch'egli sciolse nella capsula di platino, contenesse ancora notevoli quantità di perossido inalterato: mentre l'idrato che sciolse nella capsula di porcellana ne contenesse assai poco o non ne contenesse affatto, giacchè è noto che il perossido di cerio cogli acidi dà acqua ossigenata la quale riduce istantaneamente i sali cerici a cesosi con forte sviluppo di ossigeno (1).

In accordo con tale supposizione sta il fatto che le ultime porzioni di $Ce\,O_3$ si decompongono a 100° assai lentamente. Infatti come si è ricordato in principio di questa Nota alcuni autori lavorando su quantità rilevanti di perossido trovarono opportuno per decomporlo di riscaldarlo a una temperatura superiore a 100°.

Chimica. — *Sul joduro rameoso* (2). Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

Nella presente Nota sono descritte alcune esperienze che si riferiscono al comportamento del joduro rameoso col cloruro e col bromuro rameico, e alla sua formazione per azione del jodio sul cloruro e sul bromuro rameoso.

Distillando delle soluzioni diluite di joduro di potassio, alle quali era stato aggiunto molto cloruro di sodio e solfato di rame, avevo accertato che lo jodio che si liberava era in quantità notevolmente maggiore del calcolato in base all'equazione:

$$_2Cu\,SO_4 + {}_4KJ = 2\,Cu\,J + K_2\,SO_4 + J_2.$$

Ciò mi condusse a pensare alla possibilità di una reazione secondaria tra lo joduro rameoso e i sali rameici. Alcune esperienze preliminari qualitative mi mostrarono che, mentre la soluzione pura di solfato di rame non libera jodio dal joduro rameoso nemmeno a caldo, ne libera anche a freddo quando sia stata addizionata di cloruri o bromuri alcalini, e che, introducendo del joduro rameoso in soluzioni concentrate e calde di cloruro o di bromuro rameico, si ha tosto svolgimento di vapori violetti.

Per istudiare quantitativamente queste reazioni impiegai un apparecchio costituito da un palloncino munito di un tappo di vetro smerigliato e a due

(1) V. Knorre Z., angew. Ch. 1897, pp. 685, 717.

(2) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della L. Università di Ferrara.

tubulature: l'una che fungeva da tubo adduttore, continuava superiormente in un imbuto a rubinetto, l'altra era saldata alla canna di un comune refrigerante Liebig. Le esperienze vennero eseguite nel modo seguente. A una certa quantità pesata di joduro rameoso introdotta nel palloncino si facevano seguire circa 70 cc. di una soluzione contenente per litro o 200 gr. di $CuSO_4 \cdot {}_5H_2O$ e 300 gr. di KCl, o 200 gr. di $CuSO_4 \cdot {}_5H_2O$ e 300 gr. di KBr, o 200 gr. di $CuCl_2$, o 200 gr. di $CuBr_2$, infine si aggiungevano 30 cc. di xilolo (p. e. 138°).

È nota la difficoltà di eliminare completamente da un liquido acquoso lo jodio per semplice ebullizione: spesso si ricorre, per togliere le ultime traccie, a una corrente di vapore o di acido carbonico. Io ho osservato che la presenza di un solvente organico indifferente, non miscibile coll'acqua, avente una densità minore di questa e un punto di ebullizione superiore, come per es. lo xilolo, non solo facilita l'eliminazione del jodio ma ne rende possibile la condensazione e la raccolta dei vapori mediante un semplice refrigerante Liebig. Infatti lo xilolo oltre che agire come liquido estrattore, distilla col vapore d'acqua quindi scioglie o trasporta lo jodio impedendo che si depositi allo stato solido nella canna del refrigerante.

Il palloncino veniva scaldato su bagno di sabbia. Lo strato di xilolo sovrapposto al liquido acquoso verde si colorava tosto in violetto. Quando tutto lo xilolo era distillato (insieme con un po' d'acqua) si lasciava raffreddare un poco il palloncino quindi per l'imbuto a rubinetto s'introduceva una nuova quantità di xilolo uguale presso a poco alla distillata. La reazione si considerava come terminata quando lo xilolo rimaneva incoloro. Alla fine della reazione si osservava inoltre che tutto lo joduro rameoso era scomparso e la soluzione rameica appariva perfettamente limpida. Nei liquidi distillati si determinava lo jodio con soluzione titolata d'iposolfito sodico, senza aggiunta di salda d'amido. Un cmc. della soluzione d'iposolfito impiegato corrispondeva a mmgr. 8,06 di jodio. Del joduro rameoso era stato previamente determinato il contenuto in jodio eliminando prima il rame con carbonato sodico poi dosando lo jodio come joduro d'argento.

Gr. 0,4791 di joduro rameoso fornirono gr. 0,4221 di joduro d'argento, da cui si calcola per lo joduro rameoso impiegato un contenuto in jodio = = 47.6 %.

Riporto i risultati di alcune distillazioni.

I. Gr. 0,0876 di joduro rameoso trattati con soluzione di $CuSO_4 + KCl$ svolsero gr. 0,0419 di jodio (iposolfito cc. 5,2): jodio calcolato nel joduro rameoso = in base all'analisi su riportata = gr. 0,0417.

II. Gr. 0,1342 di joduro rameoso trattati con soluzione di $CuSO_4 + KBr$ svolsero gr. 0,0628 di jodio (iposolfito cc. 7,8): jodio calcolato gr. 0,0638.

III. Gr. 0,1024 di joduro rameoso trattati con soluzione di $CuCl_2$ svolsero gr. 0,0484 di jodio (iposolfito cc. 6): jodio calcolato gr. 0,0487.

IV. Gr. 0,1136 di joduro rameoso trattati con soluzione di $CuBr_2$ svolsero gr. 0,0540 di jodio (iposolfito cc. 6,7): jodio calcolato gr. 0,0541.

In quest'ultima esperienza il liquido rimasto nel palloncino dopo la distillazione venne trattato con soda caustica: nel liquido filtrato, acidificato con acido acetico, venne ricercato lo jodio con acido nitroso e salda d'amido. Non si ebbe alcuna colorazione. Da tutti questi fatti risulta che lo joduro rameoso perde a caldo, sotto l'azione del cloruro e del bromuro rameico, tutto il suo jodio trasformandosi evidentemente in cloruro o in bromuro rameoso secondo le equazioni:

$$2\,CuJ + 2\,CuCl_2 = 4\,CuCl + J_2$$
$$2\,CuJ + 2\,CuBr_2 = 4\,CuBr + J_2\,.$$

Che si formi in realtà del cloruro o del bromuro rameoso si può dimostrare facilmente operando su quantità rilevanti di joduro rameoso e diluendo con molt'acqua il liquido rameico dopo la distillazione: il cloruro e il bromuro rameoso, che stavano sciolti nelle soluzioni saline concentrate, precipitano.

Si è condotti ad ammettere l'esistenza di reazioni perfettamente inverse di quelle finora descritte studiando l'azione del jodio sul cloruro e sul bromuro rameoso. Se si scioglie del cloruro rameoso nella soluzione concentrata di un cloruro alcalino, operando in corrente di CO_2 per evitare l'azione ossidante dell'aria, e si agita fortemente la soluzione così ottenuta con una soluzione di jodio in xilolo; si osserva che lo xilolo viene privato completamente del suo jodio e diventa incoloro; che la soluzione del sale rameoso, prima incolora, assume una tinta giallo bruna o verde a seconda della quantità di jodio impiegata e che si forma un precipitato bianco che all'analisi si dimostra essere joduro rameoso. L'esperienza venne eseguita impiegando 5 gr. di CuCl, 100 cc. di una soluzione satura a freddo di NaCl e gr. 0,25 di jodio sciolti in xilolo.

Analogamente al cloruro rameoso si comporta il bromuro rameoso sciolto in bromuri alcalini.

È chiaro che l'azione del jodio sui sali rameosi è perfettamente comparabile a quella che lo jodio esercita su altri sali al minimo per es. sui sali ferrosi o sui sali stannosi: una parte del sale al minimo viene ossidata al massimo e lo jodio si trasforma in joduro. Nel nostro caso possiamo esprimere l'ossidazione compiuta dal jodio colle equazioni:

$$4\,CuCl + J_2 = 2\,CuCl_2 + {}_2CuJ$$
$$4\,CuBr + J_2 = 2\,CuBr_2 + {}_2CuJ$$

che sono precisamente inverse di quelle suesposte. Dunque il cloruro o il

bromuro rameico possono trasformare lo joduro rameoso in cloruro o bromuro rameoso con svolgimento di jodio e d'altra parte lo jodio può trasformare il cloruro o il bromuro rameoso in cloruro o bromuro rameico con precipitazione di joduro rameoso. Prevale una reazione o l'altra a seconda delle concentrazioni dei corpi messi a reagire e della temperatura.

Questo equilibrio non è però che un caso particolare di un equilibrio più generale.

È noto che gli joni $Cu^{\cdot\cdot}$ ossidano gli joni J' e che l'ossidazione è completa soltanto se viene eliminato lo jodio libero man mano che si forma [1] giacchè lo joduro rameoso si scioglie un poco in una soluzione acquosa satura di iodio con formazione di joduro rameico [2] ossia lo jodio può ossidare i joni $Cu^{\cdot}$ a joni $C^{\cdot\cdot}$. Tra gli joni rameosi, gli joni rameici, lo jodio libero e gli joni jodio si stabilisce quindi l'equilibrio:

$$Cu^{\cdot\cdot} + J' \rightleftarrows Cu^{\cdot} + J.$$

È facile vedere che questa equazione generale comprende anche il caso particolare su considerato. Si può ammettere infatti che anche quando si fa agire il $CuCl_2$ (o il $CuBr_2$) sul CuJ la reazione abbia luogo tra gli joni $Cu^{\cdot\cdot}$ e gli joni J'.

Benche lo joduro rameoso venga annoverato tra i composti così detti insolubili, si scioglie un poco [3] nell'acqua e come tutti i sali poco solubili sarà in soluzione quasi completamente dissociato. Bisogna considerare inoltre che la sua solubilità è aumentata dalla presenza dei sali rameici che per idrolisi, specialmente a caldo, sono un po' acidi. Man mano che gli joni J' del joduro rameoso sciolto vengono ossidati dai joni $Cu^{\cdot\cdot}$, nuovo joduro rameoso entra in soluzione. Se si opera a caldo la reazione procede tutta in un senso perchè lo jodio che si libera viene tutto eliminato. D'altra parte quando si fa agire lo jodio sul cloruro o sul bromuro rameoso si ha l'ossidazione nei joni $Cu^{\cdot}$ a joni $Cu^{\cdot\cdot}$ e la riduzione del jodio a joni J'. La reazione a freddo e in presenza di un eccesso di joni $Cu^{\cdot}$, è quantitativa perchè gli joni J' appena formati vengono eliminati in causa della reazione secondaria

$$Cu^{\cdot} + J' = CuJ.$$

Chimica. — *Sopra un nuovo metodo di preparazione dei sali cerici e sul iodato cerico* Nota di G. A. Barbieri, presentata dal Socio G. Ciamician.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

(1) Moritz Traube, Ber. d. Ch. G. 17 (1884), pag. 1064.
(2) G. Bodlander e O. Storbeck, Z. f. anorg. Ch. 31 (1902), pag. 469.
(3) G. Bodlander e O. Storbeck, Z. f. anorg. Ch. 31 (1902), pag. 474.

Chimica. — *Nuove ricerche sull'ossido superiore del nichelio.* Nota di I. Bellucci ed E. Clavari, presentata dal Socio S. Cannizzaro.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Impiego di nuovi materiali concianti e contributo alla conoscenza della concia minerale* (1). Nota di Felice Garelli, presentata dal Socio G. Ciamician.

La concia delle pelli, una delle industrie più antiche e attualmente delle più importanti per la varietà, la copia, il valore dei suoi prodotti, è ancora in gran parte fondata sull'empirismo. Già diversi autori (2) hanno lamentato che attorno a quest'industria non sia andato svolgendosi quel meraviglioso lavoro di ricerche scientifiche per il quale progredirono e si trasformarono industrie analoghe come, ad esempio, quella della tintoria, e ne trovarono la spiegazione nel fatto che la concia delle pelli non ha un posto ben definito nell'industria chimica. Sull'intima natura della concia si hanno di fatto opinioni molto controverse. Mentre nella prima metà del secolo scorso si riteneva che il cuoio fosse il prodotto di una combinazione chimica fra i costituenti della pelle e il tannino, dopo le ricerche di F. Knapp (3) prevalse il concetto che la formazione del cuoio fosse dovuta ad una semplice adesione superficiale.

Secondo Knapp il cuoio è una pelle animale le cui fibre, grazie ad un procedimento qualsiasi, non sono più suscettibili di attaccarsi le une alle altre durante l'essiccamento: il tannino penetra semplicemente nei pori ed attornia le fibre stesse.

Questo modo di vedere fu condiviso, con piccole modificazioni, da A. Reimer (4), Ch. Heinzerling (5), Schroeder e Paessler (6): e, più recentemente, Th. Koerner (7), tentando volgere le teorie moderne della chimica-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della L. Università di Ferrara.

(2) M. W. Fahrion, Zeitschrift für Angew. Chemie, 1903, pag. 665; e Dr. R. Lepetit, *L'industrie de la tannerie et des extraits tannants en Italie.* Roma, VI° Congresso int. di Chimica applicata. Aprile 1906.

(3) Dingler, Polytechn. Journal, Anno CXLIX, pag. 305.

(4) Dingl. Polyt. J., CCV, pag. 143.

(5) *Grund der Lederbereitung*, Brunswich, 1882.

(6) Dingl. Polyt. J., CCLXXXIV, 11 e 12.

(7) Jahresbericht. Chem. Tech., 1899, pag. 1147.

fisica alla spiegazione del processo della concia, fu d'accordo con Knapp nel negare in esso ogni fenomeno chimico.

Tuttavia Müntz (1) dapprima, poi Schreiner (2) si conservarono fautori della teoria chimica ed in seguito M. W. Fahrion (3) prendendo in esame, in un esteso lavoro, i tre principali tipi di concia, conchiuse che, in ogni caso, il cuoio va considerato come un sale o un composto analogo ai sali.

Nella concia grassa ed in quella tannica sono le fibre animali parzialmente ossidate che funzionano da base, mentre l'acido grasso ed il tannino, pure parzialmente ossidati, funzionano da acidi; nella concia minerale (all'allume o al cromo) il cuoio ottenuto è pur esso una combinazione analoga ai sali e la pelle vi funziona come un acido il quale si combina con un ossido della formola M^2O^3, o con un sale basico.

Gli argomenti più importanti addotti dagli oppositori della teoria chimica sono i seguenti: la pelle assorbe più tannino se la soluzione è concentrata che se è diluita; il tannino conserva nel cuoio talune delle sue reazioni caratteristiche, p. es. annerisce coi sali di ferro; la combinazione fra la pelle e l'agente conciante può esser distrutta dall'acqua, come avviene soprattutto nella concia minerale.

Ad onta di ciò pare a me che il fenomeno della concia sia di natura chimica e nella formazione del cuoio prendano origine dei composti chimici. Non bisogna però attribuire a quest'ultima denominazione il ristretto significato tradizionale. Secondo le odierne vedute anche i così detti composti di terz'ordine (4) (idrati, ammoniacati, ecc.) e i prodotti di addizione della chimica organica (5) sono veri composti chimici come i sali, quantunque siano molto meno stabili di questi e la loro costituzione non possa venir interpretata colla teoria della valenza. Ma vi ha anche un'altra serie di prodotti di addizione estremamente instabili, caratterizzati dal non possedere composizione costante, alcuni cristallizzati, moltissimi colloidali e che si trovano come sull'estremo limite che separa i composti chimici dalle soluzioni e dalle miscele.

A questa categoria di composti probabilmente debbono ascriversi i corpi che si originano nella concia. Lo studio delle condizioni nelle quali essi si formano e dei limiti dei loro campi di esistenza si presenta molto difficile. Ad ogni modo volendo intraprendere una ricerca sistematica, con intendimenti pratici, sui fenomeni della concia, ho cominciato collo studiare il processo più semplice di concia che è quello della concia minerale.

(1) C. R., LXIX, 1309.

(2) Zeits. f. Ang. Chemie, 1890, pag. 290.

(3) M. W. Fahrion, Zeits. f. Ang. Chemie, 1903, pag. 665.

(4) Kuriloff, Ann. de Chimie et Physique, VII, 572 (1906); Van Bemmelen, Z. f. Anorg. Ch., XLII, 285; Tammann e Buschövden, Z. Anorg. Ch., XV, 319.

(5) F. Garelli e G. A. Barbieri, Gazz. Chim. ital., t. XXXVI, parte 2ª, 1906.

I metodi di concia minerale il cui uso si è generalizzato, si riducono, come è noto, alla concia coi sali di alluminio che è la più antica ed a quella coi sali di cromo, che ha preso grande sviluppo dapprima in America ed ora anche nei paesi Europei. Venne proposta ed applicata qualche volta la concia coi sali di ferro, benchè, ad onta degli sforzi di Knapp, non sembra abbia fornito risultati altrettanto buoni. Vi furono anche tentativi col cloruro di zinco, che però non ebbero seguito. Vennero altresì brevettate delle cosidette concie minerali ai carbonati alcalini, all'acido carbonico, ai cloruri, all'acido fosforico e solforico, ma in questi casi le pelli venivano trattate coi detti reagenti solo dopo aver ricevuto bagni di allume, di barite, di tannino, ecc. per modo che evidentemente questi reagenti non avevano l'ufficio di materie concianti, ma in realtà quello di precipitanti.

Adunque le materie inorganiche sinora impiegate nella vera concia esclusivamente minerale sono tutte costituite da sali dei sesquiossidi, di cromo, di ferro, di alluminio. La scelta di questi elementi venne fatta per via puramente empirica: non risulta nei comuni trattati messo in chiaro qual sia la proprietà comune di questi elementi che vien utilizzata nella conceria. Questa proprietà fondamentale deve senza dubbio esser quella di formare sali facilmente idrolizzabili. Difatto anche nella concia al cromo con bicromato bisogna sempre ridurre quest'ultimo a sale di cromo, vale a dire a sale idrolizzabile.

Ora se il fenomeno della concia minerale consiste essenzialmente in un deposito di idrati metallici o di sali basici sulle fibre delle pelli, di modo che queste restano poi come isolate, non si agglutinano nell'essiccamento e la pelle acquista così la pieghevolezza e le proprietà del cuoio, è evidente che l'azione dei sali su ricordati non può essere *specifica*, ma bensì sarà *generale* di tutti quelli che possono in soluzione acquosa dare origine per idrolisi a idrati o sali basici.

Guidato da questo concetto io ho preso in considerazione dapprima altri metalli trivalenti formanti sali idrolizzabili che appartengono a quella categoria di elementi i cui ossidi costituiscono le *terre rare* secondo l'antica denominazione che ora, dopo la scoperta dei giacimenti di sabbie monazitiche e dopo l'importanza e lo sviluppo assunto dall'industria delle reticelle Auer, non è più assolutamente giustificata e si va sostituendo con quella di *terre nobili* (*Edelerden*).

Per verificare innanzi tutto se la pelle avesse il potere di fissare parte di queste soluzioni saline ho messo in contatto con quantità pesate di polvere di pelle delle soluzioni fatte con nitrati di cerio, di lantanio, di didimio. Queste soluzioni, dopo esser state agitate con carbonato di magnesia per toglier loro la reazione acida, vennero titolate precipitandole con acido ossalico e calcinando gli ossalati per avere gli ossidi e ridotte poi a una concentrazione tale da contenere, in 100 cm.^{3} di liquido, 3 gr. di sesquiossidi.

In ogni esperienza, 100 cm^3 di queste soluzioni venivano dibattuti per 10 ore, in apposito apparecchio agitatore e poscia su una porzione del liquido filtrato fatta la determinazione del sesquiossido ancora sciolto. Ecco i risultati ottenuti:

	Esperienze con nitrati di		
	La	Di	$Ce.^{III}$
Titolo della soluzione espresso in sesquiossido p. % prima del trattamento con pelle	3	3	3
Id. Id. dopo agitazione con 4 gr. di pelle . . .	2,815	2,78	2,80
Sesquiossido fissato	0,185	0.22	0,20
» » per cento	6,140	7,33	6,66
» » da 100 di pelle	4,620	5,25	5,00

Si vede dunque che la pelle in polvere decompone o idrolizza rapidamente le soluzioni dei sali di terre rare e ne fissa gli ossidi idrati o, per lo meno, provoca su di essa la deposizione di sali basici in proporzione rilevante: in altre parole, come prevedevo, la pelle rispetto alle soluzioni dei sali cerosi, di lantanio e didimio si comporta come con quelle dei sali di cromo e di alluminio.

Noto incidentalmente che questa analogia sta ancora una volta a confermare la trivalenza degli elementi delle terre nobili.

Alle prime esperienze con polvere di pelle feci seguire tosto altre impiegando larghi frammenti di pelle di vitello o di bue depilate coi metodi consueti e pronte per la concia. Dopo immersione per 24 a 36 ore in soluzioni neutre o leggermente basiche di nitrati di lantanio, didimio, cerio, sia puri come misti, contenenti non più del 3 % di sesquiossidi, la pelle veniva trasformata in cuoio di color bianco che già senza ulteriore lavorazione meccanica o trattamento con grassi appariva assai pieghevole e morbido. Riconobbi inoltre che i migliori risultati si ottenevano aggiungendo alle soluzioni di nitrati delle terre nobili, del salmarino in proporzione del 2 al 3 %. Anche nella concia in bianco, fatta cioè con l'allume, l'aggiunta del cloruro sodico è indispensabile; si direbbe quindi che anche per le terre nobili la presenza di sal comune facilita l'idrolisi.

Adunque, benchè gl'idrati di questi elementi trivalenti lantanio, didimio e cerio siano più basici dell'allumina ed i loro sali abbiano minor tendenza all'idrolisi, risulta provato tuttavia che in condizioni opportune, sotto l'azione decomponente e idrolizzante della pelle, essi posson deporre sulle fibre del *corion* o *derma* idrati o sali basici per formare, con la materia fibrosa della pelle, il cuoio.

Trovai nuova conferma ai concetti ora enunciati nelle esperienze successivamente eseguite con gli elementi tetravalenti delle terre nobili. Fra questi ho preso in esame sali del cerio tetravalente, del torio e dello zirconio.

Debbo ricordare per incidenza che nel 1903, P. D. Zacharias (1) propose di conciare con sali stannici e sul loro impiego brevettò un procedimento che non so se abbia avuto applicazione pratica.

Tanto il cerio tetravalente, come il torio e lo zirconio, danno tutti sali molto idrolizzabili: questi anzi in soluzione stechiometricamente neutra sono forse, analogamente ai sali stannici, quasi completamente idrolizzati. Nel caso speciale del cerio recenti ricerche di R. Jos. Meyer e R. Jacoby (2) dimostrano che il nitrato cerico s'idrolizza facilmente anche a temperatura ordinaria, e l'idrolisi progredisce rapidamente con il crescere della temperatura, come lo provano l'aumento nella conducibilità elettrica e l'attenuazione del colore della soluzione.

Per sperimentare con i sali cerici impiegai il nitrato cerico ammonico che è molto solubile: per lo zirconio e per il torio impiegai i nitrati. Le esperienze con polvere di pelle furono eseguite col modo già descritto. Misi cioè a reagire in adatti palloncini 4 gr. di pelle in polvere con 100 cm.^{3} delle soluzioni dei nitrati rese neutre con carbonato di magnesia e contenenti ciascuna 3 gr. di ossidi. I palloncini venivano agitati in apposito apparecchio di rotazione per 8 ore circa. Su una porzione aliquota dei liquidi filtrati veniva fatta la determinazione degli ossidi col solito metodo. Ecco i risultati ottenuti.

	Esperienze con:		
	nitrato cerico ammonico	nitrato di torio	nitrato di zirconio
Titolo della soluzione espresso in ossido per cento prima del trattamento con pelle .	3	3	3
Id. id. dopo agitazione con 4 gr. di pelle .	2,45	2,75	2,69
Ossido fissato	0,55	0,25	0,31
» » per cento	18,30	8,30	13,60
» » da 100 pelle	13,70	6,25	7,77

Oltre ciò provai a preparare del cuoio da frammenti di pelle anche con queste soluzioni di sali tetravalenti e vi riuscii con risultati soddisfacenti lasciandoveli immersi per 12 a 24 ore. Il nitrato cerico ammonico ed il solfato cerico forniscono cuoi di color giallo-chiaro assai resistenti all'azione dell'acqua. Il nitrato di torio e di zirconio danno invece cuoi bianchissimi e molto morbidi e pieghevoli. La proporzione di ceneri lasciate da questi cuoi così preparati risultò essere in taluni casi 6,15 in altri 6,73, 6,5, 6,4 %; siccome la pelle naturale prima della concia aveva 2,5 % di materia minerale, se ne deduce che la proporzione di ossidi delle terre nobili fissate è circa del 4 %.

Nella concia coi sali cerici non si può far uso di cloruro sodico perchè si avrebbe svolgimento di cloro che intacca la fibra.

(1) D. R. P. 144093 (1903).

(2) Zeit. f. anorg. Vol. XXVI, pag. 365.

Fra la pelle, sia in polvere come in pezzi, e il sale cerico avviene però, oltre alla precipitazione sulle fibre degli idrati o sali basici cerici, anche un'altra reazione; si può accertare ciòè che una parte del sale cerico viene ridotto. Avendo agitato 1 gr. di pelle in polvere con soluzioni di nitrato cerico ammonico determinai iodometricamente il titolo in ossigeno attivo (o in sale cerico) della soluzione prima e dopo l'esperienza ed osservai che circa $^1/_3$ dell'ossigeno attivo scompariva sotto l'azione riducente della pelle.

Questo fatto ha importanza tecnica e caratterizza la concia coi sali cerici, differenziandola da quella ottenuta cogli altri sali delle terre rare. Di fatto Fahrion (1) afferma che per ottenere un cuoio stabile e di buona qualità è anche necessario che la pelle assorba una certa quantità di ossigeno. Questo sarebbe fornito dall'aria nella concia tannica, dall'aria e da fenomeni di autossidazione nella concia grassa, dai sali ferrici e soprattutto dal bicromato nel metodo di concia al cromo con due bagni, giacchè detti sali sono tutti capaci di cedere ossigeno alle materie riducenti. Coi sali di alluminio la cosa non si comprende perchè non si conoscono sali di Al al minimo. Questa circostanza spiegherebbe, secondo Fahrion, perchè il cuoio conciato con l'allume, a differenza di quello al cromo non resista neppure all'azione dell'acqua fredda. Ora ho io pure riconosciuto che il cuoio conciato coi sali cerici è assai più resistente all'azione dell'acqua di quello conciato con le altre terre rare.

Si presenta ora la questione se queste mie ricerche possono sperare di ricevere applicazioni pratiche industriali o se saran destinate a rimanere nel campo teorico come contributo alla conoscenza del meccanismo della concia e dell'ufficio esercitato in essa dalle materie minerali.

Ora a prima vista si scorge che l'applicazione industriale di questi nuovi materiali concianti potrà esser possibile intanto unicamente pei sali di cerio, giacchè il torio ha già estesissima applicazione industriale nell'illuminazione ad incandescenza la quale ne richiede quantità sempre maggiori e quindi non ve n'ha sovraproduzione. Quanto allo zirconio, il suo ossido è ancor sempre una terra preziosa non essendo, come il cerio, un rifiuto dell'industria delle reticelle.

Il cerio invece è l'elemento più diffuso di tutte le terre nobili e, in conseguenza della grande estensione ed importanza acquistata dall'industria delle reticelle Auer, si ha annualmente una considerevole sopra produzione di sali di cerio greggi pei quali fin'ora non si è trovato un impiego industriale retributivo. Basta pensare che soltanto in Germania si lavorano annualmente 25000 quintali di sabbie monazitiche contenenti circa il 50 % di ossidi cerici. Tutto questo cerio (unito a quantità variabili di lantanio, didimio ecc.) vien messo in commercio sotto la forma di ossalati misti e

(1) l. c.

col nome di ossalato di cerio greggio, ad un prezzo relativamente molto basso.

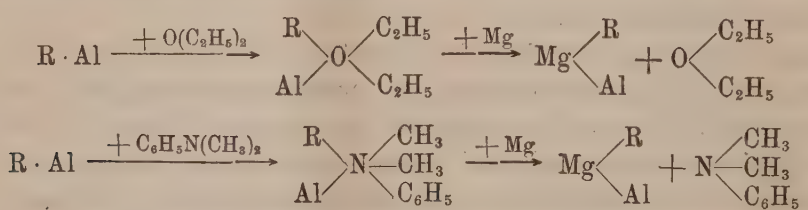
Ho voluto sperimentare con questo materiale di basso costo. All'uopo *l'ossalato di cerio greggio* venne calcinato per trasformare il cerio trivalente in tetravalente e gli ossidi risultanti vennero trasformati opportunamente in solfati.

La soluzione acquosa rosso ranciata dei solfati così ottenuta, mostra un potere conciante fortissimo in relazione col suo contenuto in cerio cerico. Bastano delle concentrazioni del 3 % in ossido cerico per ottenere in poche ore una concia stabile e completa.

Adunque, anche sotto il punto di vista dell'applicazione pratica e industriale, le esperienze descritte in questa Nota meritano di esser prese in considerazione, giacchè l'utilizzazione dei secondi prodotti dell'industria delle reticelle a incandescenza è ancora uno dei problemi non risolti della chimica tecnologica inorganica.

Chimica. — *Nuovo metodo d'introduzione dei radicali alchilici o arilici nelle basi piridiche e chinoleiche e sulla costituzione dei composti organo-magnesiaci misti* (1). Nota preliminare di BERNARDO ODDO, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Nel 1904 mentre io (2) e poco tempo appresso Fr. e L. Sachs (3) descrivevamo dei prodotti d'addizione che i composti organo-magnesiaci misti dànno con le basi piridiche e chinoleiche, di cui ho interpretato la natura nella Memoria precedente, W. Tschelinzeff (4) avendo trovato che bastano tracce di etere per determinare la formazione dei composti di Grignard in solventi neutri diversi, dimostrava che la medesima reazione catalitica possono esercitare le aniline bialchilate, e specialmente la dimetilanilina, ed interpretava questa analogia di comportamento con le trasformazioni analoghe:



(R = radicale d'idrocarburo; Al = alogeno)

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Pavia.
(2) Atti R. Acc. Lincei (5), *13*, II, 100; Gazz. chim. it. *34*, II, 420.
(3) Ber. deutsch. chem. Ges. *37*, 3088.
(4) Berichte *37*, 4534 (1904).

Volendo estendere lo studio di questa reazione ad altre basi terziarie e tentare la preparazione in unico tempo di quei miei composti della piridina e chinolina con le combinazioni organo-magnesiache miste, ho ottenuto dei risultati che hanno superato le mie previsioni e mi permettono di definire la costituzione di tutti i composti organo-magnesiaci trovati finora, a partire da quelli più noti di Grignard.

Io ho trovato anzitutto che mettendo insieme magnesio, un ioduro, bromuro o cloruro alcoolico e tracce di piridina o chinolina, usando come solventi il toluene o la benzina o l'etere di petrolio, s'inizia per alcuni termini anche a freddo, una reazione; ma si arresta subito ed il magnesio resta in massima parte inalterato, anche aggiungendo un granellino di iodio e riscaldando a lungo a ricadere. La piridina e la chinolina non si prestano quindi ad agire cataliticamente come la dimetilanilina; ma la reazione va unicamente finchè esiste dell'ioduro d'ammonio sostituito libero. E che ciò sia vero lo dimostra che se si aggiunge l'una o l'altra base in rapporti equimolecolari all'ioduro alcoolico, tutto il magnesio si consuma e la reazione si compie in pochi minuti.

Questo comportamento è generale per tutti gli eteri alogenati. Infatti ho potuto accertare che avviene sensibilmente nelle stesse condizioni sia per l'ioduro di metile che d'etile, il cloruro di etile, l'ioduro di propile, d'isopropile, di butile e la bromobenzina. Avviene ugualmente con l'ioduro di allile, a differenza del metodo di Grignard [1] in cui pare che si formi un composto della formola:

$$C_3H_5MgJ \cdot C_3H_5J$$

dove cioè al posto della molecola di etere di costituzione si trova una molecola di ioduro allilico, mentre del magnesio rimane inalterato.

Usando come solvente l'etere ho osservato che la medesima reazione si produce solo quando questo si trova in piccola quantità.

Ho osservato inoltre che mentre per i composti alogenati alifatici la reazione si svolge quasi ugualmente in presenza di toluene, di benzina o di etere di petrolio; con quelli della serie aromatica è necessario che il solvente raggiunga un punto di ebollizione vicino agli 80°; a meno che, come per il caso dell'etere, si trovino in piccola quantità, ciò che conduce alla medesima condizione di temperatura.

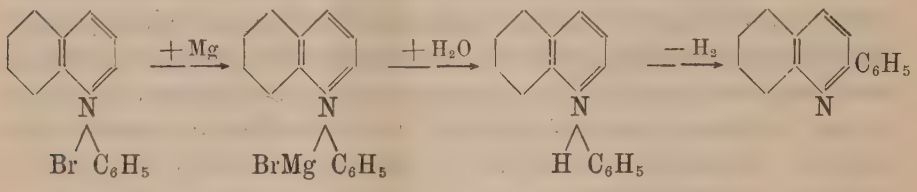
Mettendo poi dell'etere alogenato con del magnesio solamente in presenza di un eccesso di piridina o chinolina, s'inizia subito una reazione talmente energica, che molto difficilmente si riesce a mitigare, per cui parte del prodotto si carbonizza.

I composti organo-magnesiaci che così si formano si presentano o sotto forma di polvere fina o di magma cristallina. Alcuni di essi sono solubili

[1] Ann. Phys. Chim. *24*. 1902.

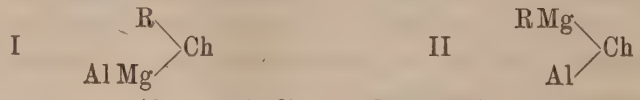
a caldo nel solvente impiegato e col raffreddamento cristallizzano. Così, ad esempio, l'iodopropilato di magnesio piridico è solubile nel toluene; e l'iodometilato di magnesio piridico è anch'esso solubile a caldo nella benzina. Sembrerebbe quindi che si dovessero ottenere dei corpi facilmente analizzabili. Ho osservato invece che i prodotti che si separano si alterano con estrema rapidità, molto di più di quelli descritti nella Nota precedente.

Ma il fatto più interessante è che trattando con acqua non dànno come quelli l'idrocarburo corrispondente all'alchile e la base libera; ma invece la base medesima alchilata nel nucleo. Così da bromobenzina, chinolina e magnesio in soluzione nel toluene si ricava α. fenilchinolina:



Il medesimo risultato si ottiene se si tenta di preparare il composto misto di piridina e chinolina col bromuro di magnesio-fenile, aggiungendo assieme una molecola di ciascuna base ad una molecola del composto organometallico preparato col metodo di Grignard: in questo caso, ed in questo soltanto finora cioè dell'azione simultanea di due basi, si ottiene un prodotto molto alterabile, che perciò non si riesce ad isolare, il quale per azione dell'acqua fornisce assieme a notevole quantità di piridina, scarsa quantità di chinolina ed in sua vece α. fenilchinolina.

Tale differenza di comportamento tra i composti che dànno isolatamente la piridina e la chinolina con le combinazioni organo-magnesiache di Grignard, che ho descritto nelle due Note precedenti, e quelli ora ottenuti sia col metodo diretto che col miscuglio delle due basi, deve attribuirsi evidentemente a differenza di posizione delle basi rispetto agli alchili nei composti organo-magnesiaci che si formano:



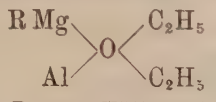
(Ch = chinolina o altra base).

Quando cioè l'alchile si trova originariamente legato al nucleo della base, come nel caso del metodo diretto in cui la reazione incomincia con la formazione del sale d'ammonio quaternario, vi resta sia nell'azione del magnesio che in quella successiva dell'acqua; soltanto dall'azoto passa al carbonio secondo la nota trasposizione di Hoffmann (formola I). Se invece i composti magnesiaci con le basi trattati con acqua dànno l'idrocarburo e la base li-

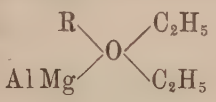
bera, l'alchile in essi trovasi legato alla base per mezzo del magnesio (formola II).

Questo fatto acquista ancora interesse, perchè ci permette di definire la costituzione di tutti i composti organo-magnesiaci noti, a partire da quelli di Grignard, come ho detto avanti.

Di fatti per questi ultimi sono sempre in discussione le due formole:

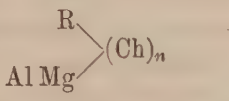
III 

Bayer e Villiger (1)

IV 

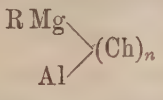
Grignard (2)

Secondo la formola di Grignard facendo agire sui composti da lui descritti la chinolina, che può spostare l'etere, come ho dimostrato nella Nota precedente, dovrebbero formarsi composti della costituzione:



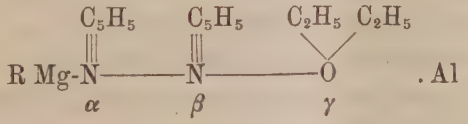
cioè identici a quelli da me ottenuti col metodo diretto — ciò che nel fatto non è.

Secondo la formola di Bayer e Villiger invece si formano in quel caso i composti:



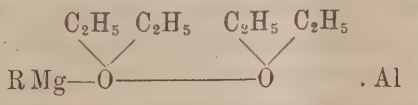
e perciò trattati con acqua dànno l'idrocarburo e si rigenera la base inalterata.

Dimostrata così la formola di costituzione dei composti organo-magnesiaci di Grignard e dei composti chinoleici ottenuti da me, e poco dopo da Fr. e L. Sachs, riesce facile ricavare quella di tutti gli altri composti organo-magnesiaci conosciuti finora, applicando nel caso in cui si abbiano nella molecola delle basi sempre il medesimo criterio. Così ai composti piridici-eterei da me descritti (3) spetta la formula:

V 

(o con la molecola d'etere rispettivamente in posizione α o β).

A quello bietereo di Tschelinzeff (4):

VI 

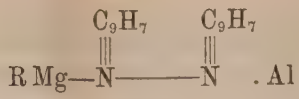
(1) Berichte *35*, 1902.

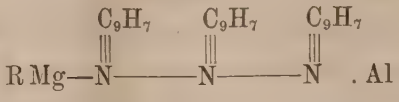
(2) Bull. Soc. chim. *29*, 945.

(3) Loc. cit.

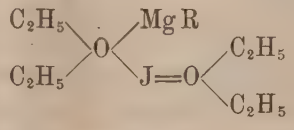
(4) Berichte, 39, 773 (1906).

analogamente a quelli polichinoleici da me ottenuti:

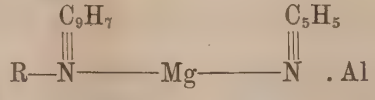
VII 

VIII 

mentre l'Autore vi aveva attribuito la formola strana:



Finalmente al composto piridico chinoleico pure da me ottenuto, il quale per decomposizione con acqua dà α. fenilchinolina:

IX 

Riassumendo quindi possiamo concludere che conosciamo finora le seguenti classi di composti organo-magnesiaci:

I. A tipo ossonio:

a) Composti monoeterei di Grignard (form. III);
b) Composto bietereo di Tschelinzeff (form. VI).

II. A tipo ammonio, corrispondenti ai precedenti nella formola come nel comportamento chimico:

a) Composto monodimetilanilinico di Tschelinzeff (form. II) (1);
b) Composto monochinoleico di Fr. e L. Sachs (form. II);
c) Composti polichinoleici di B. Oddo (form. VII e VIII).

III. A tipo misto ossonio-ammonio o viceversa:

Composti piridici-eterei di B. Oddo (form. V).

Tutte queste classi trattate con acqua dànno l' idrocarburo corrispondente all'alchile del composto alogenato usato.

IV. A tipo ammonio isomero del precedente II:

a) Composti di B. Oddo ottenuti nell'azione diretta (form. I);
b) Composto di B. Oddo ottenuto nell'azione simultanea della piridina e chinolina sui composti di Grignard (form. IX).

(1) Vedi Blaise, Bull. Soc. chim. 1906.

Queste due ultime interessanti classi di corpi trattate con acqua dànno le basi alchilate.

Di tutti questi composti organo-magnesiaci da me scoperti, del loro comportamento come delle loro applicazioni, mi riservo di continuare lo studio; e così pure l'applicazione del metodo diretto per l'introduzione degli alchili o arili nel nucleo degli alcaloidi naturali con azoto terziario.

Parte sperimentale.

Metodo generale. — Alla mescolanza di etere alogenato, magnesio, piridina (o chinolina) ed il solvente (toluene, benzina o etere di petrolio), si aggiunge un granellino di iodio e si riscalda fino a che il magnesio raggrumandosi incominci a reagire con l'ioduro d'ammonio sostituito di già formatosi.

Allora si mette da parte il bagno e si lascia continuare a sè la reazione, agitando od eventualmente raffreddando. In poco più di cinque minuti i $\frac{3}{5}$ del magnesio hanno reagito e basta ordinariamente riscaldare ancora una volta per circa mezz'ora perchè la reazione si completi.

Preparazione dell'α . fenilchinolina: $C_6H_4\begin{cases} N{=}C\,.\,C_6H_5 \\ CH{=}CH \end{cases}$

In un pallone di circa 500 cc. a refrigerante ascendente vengono messi insieme gr. 6 (1 at.) di Mg; gr. 32 (1 mol.) di chinolina; gr. 40 (1 mol.) di C_6H_5Br e cc. 50 di toluene anidro, e si riscalda a bagno d'olio fino a 140°. Raggiunta questa temperatura si allontana il pallone dal bagno, si libera dall'olio aderente alle pareti ed infine staccandolo in fretta dal refrigerante vi s'introduce un granellino di iodio, avendo cura di non agitare la mescolanza. Si determina subito una reazione con formazione di fiocchi giallognoli che diventano subito giallo-bruni, mentre il magnesio va scomparendo ed il toluene si colora in bruno. La reazione, poco viva da principio, diventa sempre più energica; allora si regola tuffando il pallone in una vaschetta contenente dell'acqua. Dopo circa mezz'ora cessa quasi del tutto. Si riscalda ancora a bagno d'olio, allontanando di nuovo il pallone qualora la reazione ridiventi troppo energica. Si continua così per un'ora: si ottiene infine lo strato di toluene intensamente colorato in bruno e della materia vischiosa nera. Si lascia raffreddare e vi si aggiunge a piccole riprese dell'acqua: la massa nel disaggregarsi dà dei fiocchi giallastri, ma rimane sempre un po' di materia vischiosa nera. Decantato il tutto in un imbuto a rubinetto si aggiunge, agitando di tanto in tanto, dell'acido cloridrico diluito, fino ad ottenere soluzione quasi completa della magnesia, non tenendo conto della parte vischiosa, che non si scioglie completamente anche in presenza di un eccesso di acido.

Si separa lo strato di toluene, che ha conservato il suo colorito bruno, dallo strato acquoso e dopo averlo asciugato su solfato di sodio anidro si distilla.

Passato il toluene il mercurio sale quasi ininterrottamente a 300°, lasciando passare solo poco bromobenzina, chinolina e difenile. A questo punto o si continua la distillazione a pressione ridotta, raccogliendo la porzione fra 240-260° a 3 cm. di Hg, costituita quasi essenzialmente da α. fenilchinolina, sotto forma di liquido denso, che non tarda a rapprendersi in bei cristalli; o si tratta il tutto con acido cloridrico diluito e si riprecipita poi con un alcali.

Nell'un caso o nell'altro resta una discreta quantità di sostanza solida, insolubile negli acidi, non distillabile a vapor d'acqua, che non sono riuscito ancora a studiare per la difficoltà che presenta alla purificazione.

L'α. fenilchinolina ottenuta in uno dei modi descritti, cristallizzata dall'etere di petrolio, fonde bene a 83° e all'analisi diede i risultati seguenti:

sostanza impiegata gr. 0,3052: CO_2 gr. 0,9810; H_2O gr. 0,1570
» » » 0,2858: N cc. 17,22 a 17° di temperatura e 762mm. di pressione.

	Trovato %	Calcolato per $C_{15}H_{11}N$
C	87,66	87,80
H	5,71	5,37
N	7,01	6,83

Lo strato acquoso, reso alcalino per potassa ed estratto con etere, dà un'altra piccola porzione di α. fenilchinolina.

Azione simultanea della piridina e chinolina sul bromuro di magnesio-fenile.

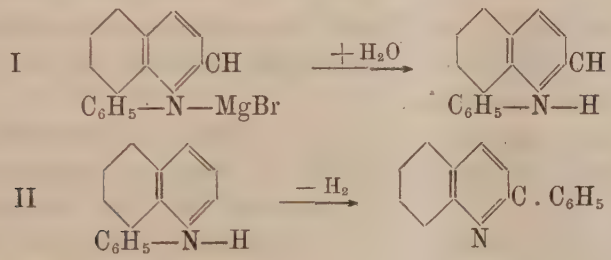
A gr. 18 (1 mol.) di bromuro di magnesio-fenile, preparato col solito metodo in soluzione nell'etere, si aggiunge a poco a poco e agitando gr. 12,9 (1 mol.) di chinolina e gr. 7,9 (1 mol.) di piridina, mescolati insieme e disciolti nel doppio volume di etere anidro. Ogni goccia produce un torbido bianco che si discioglie ben presto in un olio bruno (caratteristico della chinolina quando viene aggiunta sul bromuro di magnesio-fenile) mentre precipita subito dopo una polvere bianco-giallastra, un po' vischiosa. Cessata l'aggiunta del miscuglio si riscalda a ricadere a b. m. per due ore: la polverina si raggruma e si colora in rosso mattone, l'etere in giallo. Si lascia raffreddare e vi si aggiunge a piccole riprese dell'acqua: precipita la magnesia, mentre l'etere si colora più intensamente in giallo. Si decanta il tutto in un imbuto a rubinetto, vi si aggiunge, agitando di tanto in tanto, dell'acido cloridrico diluito fino ad ottenere soluzione quasi completa della magnesia ed indi separato lo strato di etere si distilla.

Passato l'etere si raccoglie una porzione fra 110° e 117° costituita da piridina, poi successivamente fra 230 e 245° un'altra piccola porzione costituita da chinolina. Da 245° il mercurio sale quasi ininterrottamente fino a 300° lasciando passare un po' di difenile, che si rapprende nella canna del refrigerante. Allora si sospende il riscaldamento, ed il residuo che si solidifica subito col raffreddamento, si tratta con acido cloridrico diluito. Si scioglie la maggior parte e resta indisciolta un po' di sostanza che ho riconosciuto essere difenile. Il soluto cloridrico trattato con soluzione d'idrato sodico fino a reazione nettamente alcalina dà un precipitato bianco che raccolto e cristallizzato dall'etere di petrolio ho riconosciuto essere α. fenilchinolina a p. di fusione 83°, identico al prodotto descritto nella reazione precedente.

Sulla formazione dell'α. fenilchinolina rammenterò che O. Doebner e W. v. Miller l'hanno preparato riscaldando per due ore intorno ai 200-220° aldeide cinnammica, anilina e acido cloridrico concentrato secondo l'equazione:

$$C_9H_8O + C_6H_7N = C_{15}H_{11}N + H_2O + H_2.$$

Io mi stò occupando di ricavare anche la biidrofenilchinolina che teoricamente deve formarsi in prima fase di reazione:



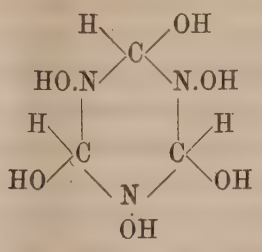
Chimica. — *Sopra una rimarchevole reazione di addizione dell'acido fulminico* (1). Nota preliminare di F. Carlo Palazzo, presentata dal Socio E. Paternò.

Diversi mesi fa, nel riferire con A. Tamburello *Sopra alcuni derivati dell'acido fulminico* (2), ci riserbammo di estendere le ricerche anche alla cloro-formossima di Nef, $\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!>\!C{=}N.OH$.

(1) Lavoro eseguito nel R. Istituto chimico di Palermo (prof. A. Peratoner).

(2) Giornale di Scienze naturali ed economiche di Palermo, XXVI, 71-113; Gazzetta chimica italiana 37, I, 1; Zentralblatt, 1907, 26.

Dando per l'acido meta-fulminurico di Scholvien $C_3N_3O_3H_3 + 3H_2O$ (1) la costituzione di acido formo-idrossimico polimero,



noi supponevamo infatti una certa analogia di tale acido con la cloro-formossima di Nef; restava dunque da assodare se questa supposizione fosse in realtà giustificata. E poichè l'acido meta-fulminurico idrato abbandona gli elementi dell'acqua già nell'eterificazione col diazo-metano, così mi proponevo di esaminare, se anche il cennato cloruro di Nef mostrasse con lo stesso mezzo eterificante un comportamento analogo: in tal caso la struttura da noi assegnata all'acido idrato di Scholvien sarebbe apparsa tanto probabile quanto quella attribuita da Nef al cloridrato di acido fulminico (CNOH).(HCl).

Nel caso poi che questo cloridrato avesse fornito invece l'etere metilico $\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C{=}N.OCH_3$ (2), si sarebbe avuta in ciò la prima dimostrazione rigorosa della struttura di esso. Infatti la costituzione di cloro-formossima per il cloruro in parola è senza dubbio assai verosimile, ma non può dirsi però che sia affatto ineccepibile.

Per gli stretti rapporti che ha questa sostanza con l'acido fulminico e con alcuni polimeri di questo, dei quali mi occupo da qualche tempo, ho dovuto intanto risolvere anzitutto la questione della sua struttura e nella presente Nota riferisco appunto, in via preliminare, in qual modo sono riuscito a chiarirla definitivamente.

All'attendibilità della formula di carbil-ossima per l'acido fulminico è stata mossa da recente qualche obbiezione dal sig. M. Z. Jovitschitsch (3). Quest'autore fa rilevare anzitutto che il classico lavoro di Nef su tale argomento contiene, seppure magistralmente dissimulato, un circolo vizioso: infatti « per dimostrare che l'acido fulminico ha la struttura di carbil-ossima « C=N.OH, Nef considera il prodotto da lui ottenuto, dal fulminato di

(1) Journ. f. prakt. Chem. *30*, 90 (1884); *32*, 461 (1885).

(2) Un etere di questa struttura è stato ottenuto da Biddle (Am. Chem. Journ. *33*, 65 (1905)) per azione del pentacloruro di fosforo sull'etere metilico dell'acido formidrossammico e forma un liquido incoloro, molto stabile, bollente senza decomposizione a 68°, che, a differenza della cloroformossima di Nef, non si dissocia in $HCl + C{=}N.OCH_3$.

(3) Annalen der Chemie *347*, 233 (1906).

« argento e acido cloridrico, come un prodotto di addizione di acido fulmi-
« nico e acido cloridrico e lo chiama « Formylchloridoxim », attribuendogli
« la costituzione $\overset{H}{Cl}>C=N.OH$. Ma in tal modo ciò che dovevasi dimo-
« strare si chiarisce in realtà con qualche cosa che vuol essere invece di-
« mostrata essa stessa, per conto proprio ». Conseguentemente, anche la struttura di cloro-formossima (per il cloridrato di acido fulminico) viene posta in dubbio da Jovitschitsch, ed a questo proposito anzi l'autore non si limita all'osservazione pregiudiziale ora riferita, ma muove altresì degli appunti che entrano nel merito della questione, mostrandosi infine convinto che la formula di carbil-ossima per quanto probabile non è tuttavia « ineccepibile » e che la costituzione del cloridrato di acido fulminico « rimane pur sempre irresoluta ».

È da osservarsi ora che la critica di Jovitschitsch, possa pure sembrare esatta in qualche punto, perde ogni apparenza di validità, perciò che riguarda l'acido fulminico, allorchè non si trascura che quest'acido possiede la formula semplice HCNO (1). Infatti non stanno più a nostra scelta la formula di Steiner o le altre formule — sempre complesse — a cui si riferisce Jovitschitsch, epperò la costituzione dell'acido fulminico ben difficilmente può differire da quella di carbil-ossima C=N.OH indicata da Nef. In conseguenza di ciò anche la struttura di cloro-formossima attribuita da quest'autore al cloridrato di acido fulminico potrebbe sembrare senz'altro accettabile. Tuttavia non è così, e, indipendentemente dalle osservazioni stesse di Jovitschitsch, non si riesce anzi ad eliminare una tal quale incertezza riguardo alla costituzione del cloridrato in parola.

Tale incertezza è motivata essenzialmente dalla facilità, davvero eccezionale, con cui il cloridrato si dissocia nei suoi componenti. Dallo stesso lavoro di Nef è noto ad esempio che il cloruro in questione possiede una « straordinaria tendenza a scindersi in idracido e carbil-ossima » sia in soluzione acquosa rispetto al nitrato d'argento, sia da solo, per il soggiorno di alcuni minuti alla temperatura ambiente (di pochi gradi sopra zero) o, istantaneamente, per il solo calore della mano (Annalen *280*, 309). Ma vi ha di più. Da esperienze che ho appositamente istituito, mi è risultato che se anche in soluzione nell'etere anidro la sostanza è del tutto indecomposta, pur tuttavia rispetto al diazo-metano in soluzione eterea essa non si comporta,

(1) L'importante dato di fatto, che risulta da esperienze crioscopiche di L. Wöhler sul fulminato sodico (Berichte *38*, 1351 (1905)), sfuggì purtroppo a Jovitschitsch, e ciò è manifesto infatti dal tentativo di questo autore diretto ad assodare l'identità dell'acido fulminico con il perossido della gliossima $H_2C_2N_2O_2$. In occasione del VI Congresso internazionale di Chimica applicata in Roma, io ebbi l'opportunità di richiamare l'attenzione del sullodato autore sulle cennate esperienze di Wöhler ed infatti Jovitschitsch ha riconosciuto subito dopo (Annalen *350*, 390 (1906)) che tali esperienze sono decisive per la formula di carbil-ossima.

all'eterificazione (1), come una cloro-formossima autentica ed invero non fornisce affatto l'etere metilico $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!C{=}N.OCH_3$, ma invece un etere fulminico polimero il quale sta a testimoniare la dissociazione del cloruro nei suoi componenti (2). Questo cloruro mostra dunque un comportamento quale dovremmo attenderci non già da una costituzione di cloro-formossima in cui il cloro aderisce a carbonio, bensì da una sostanza costituita a un dipresso in modo analogo ai cloridrati di ossime $(R{=}N.OH).HCl$. E del resto, si consideri l'acido fulminico come l'ossima dell'ossido di carbonio $C{=}N.OH$, o come una carbil-ammina molto semplice $\begin{matrix}O.H\\N{:}C\end{matrix}$, si prevede sempre in esso la facoltà di addizionare gl'idracidi.

Per essere anche più sicuro del risultato avuto nell'esperienza ora esposta, ho stimato opportuno prepararmi anzitutto qualche sostanza costituita analogamente al cloruro, ma possibilmente meno instabile di questo, e ciò, sia perchè il clima mite di Palermo non è, nemmeno d'inverno, abbastanza propizio al lavoro con il cloruro solido, sia perchè la notevole azione fisiologica di tale sostanza rende questo lavoro assai ingrato. Oltre a ciò, disponendosi ad es. di un composto bromurato o jodurato e facendovisi reagire diazo-etano si potrebbe dimostrare anche più completamente l'eliminazione dell'idracido, caratterizzandosi questo agevolmente (in presenza di diazo-etano) sotto forma di bromuro o di joduro di etile.

Ho agito allora sul fulminato sodico anzitutto con l'acido bromidrico concentrato, attenendomi alle modalità indicate da Scholl (3) per la preparazione della cloro-formossima, ed ho ottenuto infatti il corrispondente *bromidrato di carbil-ossima*. Lo studio di questo composto non presenta tuttavia un sensibile vantaggio su quello della cloro-formossima di Nef: la sua volatilità e la sua azione fisiologica irritante sono sempre notevoli, nè d'altronde, in compenso, il composto è molto più stabile del cloruro. Un composto di costituzione analoga, il quale possiede i requisiti da me cercati, lo si ha invece nel *jodidrato di carbilossima*. Questa sostanza si ottiene pure in modo analogo, cioè con l'acido jodidrico concentrato, e la sua preparazione anzi viene essenzialmente semplificata dal fatto che il composto, meno solubile in acqua del bromidrato, ed ancora meno del cloridrato, non deve venire estratto con etere, ma si precipita in massima parte, già cristallizzato, dal liquido fortemente acido per HJ.

(1) La reazione è stata eseguita entro limiti di temperatura (0-8°) nei quali il cloruro può mantenersi (in soluzione eterea anidra) inalterato anche per alcune settimane (cfr. Scholl, Berichte *27*, 2816 (1894)).

(2) Si è già rilevato che un composto della costituzione indicata $\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\!>\!C{=}N.OCH_3$ è molto stabile e non elimina HCl.

(3) Loc. cit.

Il jodidrato di carbil-ossima, allo stato di purezza, è una splendida sostanza bianca, che, a differenza dei corrispondenti composti col cloro e col bromo, non mostra un'esagerata tensione di vapore e possiede un grado di stabilità relativamente notevole (1) e un punto di fusione (con leggera esplosione) marcatamente più elevato (65°).

Ciononostante, la maniera con cui si ottiene e tutte le altre proprietà del prodotto jodurato confermano in modo non dubbio la sua analogia con i composti (CNOH).HBr, (CNOH).HCl. Così p. es. trattato in soluzione eterea con anilina, esso fornisce, analogamente al cloruro, la fenil-isuretina (2) e trattato in soluzione acquosa con nitrato di argento fornisce all'istante, e in misura quantitativa, joduro e fulminato di argento. Del resto anche sotto il punto di vista della stabilità il jodidrato in parola non differisce essenzialmente dai corrispondenti composti col cloro e col bromo: come questi esso si dissocia ugualmente in idracido e carbil-ossima ed anzi in tal caso il processo può venire osservato con singolare nettezza, giacchè, man mano che si elimina idracido, si pone in libertà jodio (3). Ciò ch'è diverso nei tre composti alogenati è solo il *punto di dissociazione*, nel che si ha peraltro una bella conferma delle idee svolte a questo proposito da Nef.

Si aggiunga a ciò che la reazione della soluzione acquosa, anche preparata di recente e con prodotto purissimo, è fortemente acida: il metil-orange viene arrossato, i carbonati sono decomposti, e senza dubbio il prodotto esisterà in essa completamente (o quasi) dissociato (*idrolizzato*) giacchè una reazione acida tanto forte non può aspettarsi da un'ossima, contenga pure questa nella sua molecola un elemento elettronegativo qual'è il jodio.

Ora l'insieme di tutti questi fatti ribadisce naturalmente il sospetto che nei composti in parola gl'idracidi non aderiscano al carbonio, o dovremmo almeno immaginare un'addizione tutta *sui generis*, che si discosta notevolmente da quelle usuali. Per chiarire la natura delle addizioni, analoghe a questa, che si osservano pei composti del carbonio bivalente, Nef le ha paragonate a quelle che si conoscono da più lungo tempo pei composti dell'azoto trivalente, epperò egli assimila in certo modo i composti del carbonio tetravalente, saturo, ai composti, *ammonici*, dell'azoto pentavalente. Senonchè nel caso che ci occupa, dei varî alogenidi dell'acido fulminico, il raffronto non sarebbe adeguato; infatti gl'idracidi mostrano di essere addizionati in modo tanto saldo (o, se più vuolsi, debole) quanto lo sono p. es. al fosforo nei composti di *fosfonio*.

E poichè la chimica del carbonio non offre esempî di addizioni tanto

(1) Alla temperatura ambiente di 15° si mantiene inalterato per alcuni giorni, specialmente se è tenuto nel vuoto, al riparo dalla luce.

(2) Ann. d. Ch. *280*, 318 (1894).

(3) L'acido jodidrico viene ossidato tosto, sia dall'ossigeno atmosferico, sia dalla carbil-ossima stessa la quale si riduce per ciò ad acido cianidrico.

singolari ad uno stesso atomo, così, invece di accettare incondizionatamente l'interpretazione di Nef, si potrebbe pensare di fornire all'ipotesi la base sperimentale di cui finora difetta. Dico subito che nella ricerca di questo contributo sperimentale ho ricevuto l'indirizzo dal fatto stesso di avere isolato un bromidrato e un jodidrato di carbil-ossima tanto analoghi nelle loro proprietà alla cloro-formossima di Nef. Dal momento che l'acido fulminico è tanto proclive ad addizionare acidi minerali, e d'altronde tale addizione ha luogo sempre con uno stesso meccanismo (1), non è difficile escogitare una sanzione sperimentale alla struttura indicata da Nef: basterebbe giungere a sostanze di costituzione già chiarita, partendosi dall'acido fulminico e seguendosi una via affatto analoga a quella con cui si ottengono i tre alogenidi di quest'acido.

Tali sostanze dovrebbero poi ricercarsi in ogni caso, fra i *derivati dell'ossima formica*, giacchè soltanto derivati di questo tipo, $\overset{H}{X}\!>\!C=N.OH$, possono prendere origine se l'addizione degli elementi dell'acido HX, si verifica in realtà al carbonio (2).

Ora di questi derivati sostituiti, di costituzione non dubbia, noi abbiamo un rappresentante nell'*acido metil-nitrolico*. Quest'acido è da considerarsi come una nitro-formossima vera e propria

$$O_2N\!>\!\overset{H}{C}=NOH$$

e se ne dovrebbe dunque poter conseguire la sintesi partendosi dall'acido fulminico e dall'acido nitroso. In verità alcune osservazioni da me fatte nella preparazione dei varî alogenidi della carbilossima non indurrebbero a fondare grande speranza su tale reazione. Queste sostanze in soluzione nell'acqua sono notevolmente dissociate (*idrolizzate*), e se ciò nonostante la loro sintesi può effettuarsi pur in presenza d'acqua, egli è perchè la loro formazione è governata evidentemente da un'azione di massa: in tutte queste reazioni è sempre presente un eccesso dell'acido (concentrato) di cui si vogliono addizionare gli elementi, ed in esse sono da vedersi dunque altrettanti casi di equilibrio. Ora nel caso in cui gli elementi da addizionare siano quelli dell'acido nitroso, è altresì ovvio che la concentrazione richiesta non può raggiungersi con pari facilità. Oltre a ciò possono temersi nell'impiego dell'acido nitroso altri svantaggi inerenti alla sua natura ossidante.

(1) Ciò risulta dalla perfetta analogia che mostrano i prodotti di addizione.

(2) Fondamentalmente questo criterio non differisce molto da quello adoperato da Nef per assodare pel cloridrato di acido fulminico la costituzione di cloro-formossima; infatti l'autore tentò di passare da esso, per azione di ammoniaca, all'ammido-formossima $\overset{H}{H_2N}\!>\!C=N.OH$ (isuretina). Ma purtroppo il risultato non corrispose all'attesa. Infatti Nef ne ricava un acido ($C_3H_3N_3O_3 + {}^1/_2$ aq.) la cui costituzione non viene dimostrata per conto proprio, bensì chiarita con un meccanismo complicato che presuppone nel cloridrato di acido fulminico la costituzione di cloro formossima.

Ad onta di ciò l'esperienza mi ha mostrato che *nell'azione dell'acido nitroso sull'acido fulminico uno dei prodotti è altresì l'acido metil-nitrolico, la nitro-formossima.*

Allorchè una soluzione alcalina di fulminato sodico, quale si ottiene dal fulminato mercurico e amalgama di sodio in presenza d'acqua, si aggiunge di nitrito sodico e poi, con precauzione (da un imbuto a rubinetto e raffreddandosi sotto 0°), di acido solforico diluito, tosto si manifesta nel liquido un' intensa colorazione rosso-sangue che fa subito pensare alle soluzioni alcaline degli acidi nitrolici. L' intensa colorazione è dovuta probabilmente a più di un prodotto ed appunto per ciò l' isolamento dell'acido metil-nitrolico, dal liquido di reazione, offre difficoltà non lievi.

Non potendo entrare, per brevità, a descrivere i dettagli del procedimento, mi limiterò qui ad accennare che sono arrivato all' intento estraendo il liquido di reazione, acido per H_2SO_4, con etere e ricavando dall'estratto etereo concentrato, l'acido nitrolico per cauta aggiunta di potassa alcoolica. L'eritrosale così ottenuto rappresenta in questo procedimento un termine di passaggio per potere realizzare in certo qual modo l' isolamento dell'acido nitrolico dagli altri prodotti (oleosi) di reazione; infatti dall'eritrosale ripreso *tosto* con acqua mi è stato facile isolare un acido il cui punto di fusione, 60-61°, differisce solo di pochi gradi da quello indicato nella letteratura per l'acido metil-nitrolico (1). Dal prodotto così ricavato si può poi riprodurre a piacere l'eritrosale, e da questo nuovamente l'acido incoloro, come appunto è caratteristico degli acidi nitrolici. Anche sulla lamina di platino il comportamento del prodotto fusibile a 60-61° è essenzialmente quello stesso dell'acido metil-nitrolico, per cui non esito menomamente a considerarlo tale.

In conseguenza di questo risultato sono indotto ad attribuire agli alogenidi dell'acido fulminico la costituzione di altrettante formossime sostituite e ad ulteriore conferma di ciò posso aggiungere anche l'osservazione che la forma cristallina dell'acido metil-nitrolico (appositamente preparato, per confronto, dal nitrometano) mostra la maggiore rassomiglianza con quella dei tre alogenidi. La stabilità stessa dell' acido metil-nitrolico non è superiore a quella del jodidrato di carbil-ossima (2) per cui anche questo composto è da considerarsi come una vera e propria formossima sostituita.

Da ultimo mi resta da aggiungere che il risultato della presente ricerca chiarisce altresì la formazione di fulminati nella scissione dell'acido metil-nitrolico in presenza di nitrato di argento o di mercurio. H. Wieland (3),

(1) Berichte *40*, 418 (1907).

(2) 64° secondo Tscherniak (Annalen *180*. 168 (1875)); 68° secondo Ponzio (Gazzetta chimica italiana *33*, I, 510 (1903).

(3) Infatti, secondo osservazioni concordi di varî autori l'acido metil-nitrolico *non si mantiene inalterato più di un giorno.* Cfr. Tscherniak, Annalen *180*, 168 (1885) e Meyer e Constam, ibidem *214*, 336 (1882).

che ha trovato di recente tale reazione, sembra inclinato a supporre che i fulminati prendano origine ivi dalla trasposizione di un « nitriloxyd », instabile, che si genera dapprima:

$$(H).(O_2N).C:N.OH \longrightarrow HC:N:O \longrightarrow C:N.OH;$$

nondimeno, per l'indiscutibile analogia ora assodata fra l'acido metil-nitrolico e la jodo-formossima, mi sembra che la reazione in parola debba chiarirsi di preferenza invocandosi un processo di dissociazione del tutto analogo a quello che fu supposto da Nef per la sua cloro-formossima.

Chimica. — *Sulla miristicina. — Il Fencone in ebullioscopia.* Note di E. Rimini e F. Olivari, presentate dal Socio Paternò.

Mineralogia. — *Giacimento di minerali di tungsteno a Genna Gurèu ai limiti fra Nurri ed Orroli* (Cagliari). Nota di Domenico Lovisato, presentata dal Socio G. Strüver.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Petrografia. — *Le rocce vulcaniche del territorio di Sassari e di Porto Torres (Sardegna)* [1]. Nota preliminare di Federico Millosevich, presentata dal Socio G. Strüver.

Nello studio delle rocce vulcaniche della Sardegna e specialmente di quelle che il Lamarmora comprendeva sotto la denominazione di *trachytes anciennes*, molto resta da fare: intere regioni, specialmente al nord e al nord-ovest, mancano di qualsiasi osservazione in proposito. Per questa ragione, e perchè d'altra parte sono convinto che gli studi petrografici devono essere minuziosi e che l'esame microscopico deve essere accompagnato dal completo riconoscimento geognostico sul terreno e da un sufficiente numero di analisi chimiche, mi sono limitato per ora allo studio di quel territorio, che è più facilmente e prontamente accessibile con ripetute escursioni dalla mia abituale residenza. Avendo quasi ultimato lo studio dei territorî di Sassari e di Porto Torres, che rappresentano l'estremo punto nord-ovest, dove si trovano dette rocce vulcaniche, premetto in questa Nota preliminare alcuni dei più importanti risultati ottenuti, mentre nella Memoria relativa, che sto compilando, lo studio da me fatto sarà esposto in tutti i suoi particolari.

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Sassari.

Le rocce vulcaniche costituiscono una formazione importante a ovest e a nord-ovest di Sassari e si trovano, oltrechè nelle colline cosidette di S. Anatolia, dove furono indicate dal Lamarmora, anche in varî punti della valle del Rio Mannu, poco dopo la sua confluenza col Rio Maccia d'Ogliastru e nella valle di quest'ultimo rio stesso. Di più si trovano nei pressi della Crucca, ancora nella vallata di detto Rio Mannu, alla foce di questo presso Porto Torres e nella Nurra a 4 chilometri circa a sud-ovest di questa cittadina. Quasi dappertutto esse appaiono sotto gli strati calcarei del Miocene (Elveziano), che nelle colline di S. Anatolia forma una specie di altipiano calcareo il cui fianco orientale, che guarda la città di Sassari, mostra allo scoperto per un gran tratto la sua base di rocce eruttive. Nella vallata del Rio Mannu i numerosi affioramenti si limitano a quei punti dove l'erosione ha inciso così profondamente i calcari, da mettere a nudo le rocce sottostanti, cosicchè qua e là queste costituiscono il thalweg della valle e solo presso il mare ad ovest di Porto Torres esse presentano una certa estensione superficiale.

Le rocce vulcaniche di tutta la regione ci mostrano due tipi, se non mineralogicamente molto diversi, certo strutturalmente assai differenti e una numerosa serie di passaggi dall'uno all'altro: anzi queste forme intermedie sono assai più frequenti, che non i due tipi estremi. Mi limito per ora a dare breve notizia soltanto di questi.

Il tipo a struttura ipo e quasi olocristallina presenta grandi e numerosi interclusi di *plagioclasio* (*andesina* e *labradorite acida*), interclusi più piccoli e più rari di *augite*, ancor più rari di *iperstene* e di *magnetite*; la massa fondamentale risulta di *feldspato alcalino* (*sanidino*), di *feldspato calcico-sodico* (*oligoclasio*), di *augite* e di poca o punta base vetrosa; la struttura è trachitica. Detto tipo è piuttosto raro e lo ho riscontrato genuino soltanto alle origini del Rio Maccia d'Ogliastru in regione Laudriga presso la casa Abozzi e in regione Caniga, lungo la via che si diparte dalla provinciale di Alghero, mezzo chilometro dopo la stazione di Caniga. In questa località ho preso i campioni per una analisi quantitativa, che mi diede i seguenti risultati:

SiO^2	58,40
TiO^2	0,41
Al^2O^3	17,94
Fe^2O^3	5,02
FeO	1.42
MnO	0,40
CaO	6,23
MgO	0,95
Na^2O	3,64
K^2O	4,68
H^2O (1)	1,89
P^2O^5	tr.
	100,98

(1) Perdita per arroventamento.

Il tipo schiettamente vetroso è assai più frequente e si trova comunemente in tutta la regione e specialmente nelle colline di S. Anatolia, dove forma delle masse considerevoli. Si tratta di una roccia nera o nerastra a volte con l'aspetto esterno di una ossidiana, a volte con l'apparenza di una pietra picea. Gli interclusi più frequenti sono di *plagioclasio* (*andesina* e *labradorite*): molto più rari, e in talune varietà mancanti del tutto, quelli di *feldspato alcalino* (*sanidino sodico*): abbastanza frequenti gli interclusi di *augite* e più rari quelli di *iperstene*. Il vetro della massa fondamentale si presenta poco trasparente, poco omogeneo, di color bruniccio e con marcatissima struttura fluidale. L'analisi di un campione raccolto nella regione Caniga, poco discosto dalla roccia, a struttura olocristallina di cui si è data più sopra l'analisi, mi diede i seguenti risultati:

SiO^2	63,44
TiO^2	0.75
Al^2O^3	17,03
Fe^2O^3	1,97
FeO	1,61
MnO	0,21
CaO	2,78
MgO	0,87
Na^2O	3,53
K^2O	5,31
H^2O (1)	3,31
	100,81

Le varietà più comuni hanno una struttura e una composizione intermedia fra i due tipi estremi descritti, e di esse mi occuperò diffusamente nella Memoria che seguirà questa mia Nota, perchè spero con ciò di portare un contributo alla conoscenza delle rocce a struttura eutaxitica, non ancora troppo note.

Per ora mi limito ai seguenti risultati di quanto più sopra ho esposto:

Le rocce vulcaniche del territorio di Sassari e di Porto Torres si possono chiamare *trachi-andesiti*, perchè mineralogicamente e chimicamente stanno fra le trachiti propriamente dette e le andesiti augitico-ipersteniche.

Uno studio più completo dimostrerà molte affinità mineralogiche e magmatiche con parecchie rocce dell'Italia centrale; per ora si può affermare che, benchè queste rocce di Sardegna sieno più povere di alcali, pure presentano una certa affinità con le vulsiniti di Washington (2) e di Riva e De Lorenzo (3) e che, specialmente il tipo vetroso di esse, ha una affinità ancor più stretta con le toscaniti dello stesso Washington (4).

(1) Perdita per arroventamento.

(2) Washington H. S., *Italian Petrological Sketches.* I, II e V. Journal of geology, vol. IV e V, 1896-97.

(3) De Lorenzo e Riva, *Il cratere di Astroni nei campi Flegrei.* Napoli, R. Acc. Scienze (serie 2ª), vol. XI.

(4) Washington H. S., *Italian Petrological Sketches.* III, Journal of geology, vol. V, 1897.

Mineralogia. — *Rocce liguri raccolte nel circondario di Savona* (1). Nota del dott. ARISTIDE ROSATI, presentata dal Socio G. STRUEVER.

Sulle rocce della Liguria ho già pubblicato una prima Memoria petrografica (2) per alcuni campioni raccolti dall'ing. D. Zaccagna nei circondari di Albenga e di Savona. Ora lo stesso Ingegnere ha la cortesia di mandarmi per lo studio microscopico esemplari di rocce importanti da lui raccolte in varie località del circondario di Savona, ed io espongo nella presente Nota i risultati ottenuti, premettendo, come al solito, alle mie osservazioni le notizie geologiche avute dallo Zaccagna insieme agli esemplari.

Per la bibliografia rimando il lettore al mio lavoro del 1906, dove sono citate importanti opere del Franchi, dell'Issel e dello Zaccagna, ed a cui si deve aggiungere lo studio petrografico di G. Rovereto, intitolato: *La serie degli scisti e delle serpentine antiche in Liguria* e pubblicato negli Atti della Società Ligustica di scienze naturali, parte I, anno 1891 e parte II, anno 1893.

ROCCE RACCOLTE PRESSO PALLARE.

Diabase porfirico.

« La massa diabasica è inclusa negli scisti sericitici accompagnanti le quarziti del Trias inferiore sotto all'abitato di Biestro presso Pallare ».

Roccia di colore giallo-verdastro e di struttura granoso-porfirica. Nella massa fondamentale verdastra sono disseminati numerosi cristalli di colore verde-bruno e di forma prismatica, allungati secondo le facce del prisma e che già a primo aspetto sono riferibili alla serie pirosseno, ed alcune macchie rosso-brune dovute a prodotti ferriferi di alterazione, e specialmente a pirite limonitizzata. Le dimensioni dei cristalli di pirosseno sono notevoli raggiungendo un massimo di circa $^1/_2$ cm. per la lunghezza, 1 mm. per la larghezza.

Per la netta distinzione tra massa fondamentale e minerali inclusi la struttura della roccia è tipicamente porfirica. L'aspetto della roccia non è fresco, ma indica una notevole alterazione.

Lo studio microscopico della sezione sottile fa riconoscere un fondo prevalentemente feldspatico in cui sono disseminati grandi cristalli di augite, numerose granulazioni giallognole o più raramente nerastre o rossastre, ed abbondanti elementi bacillari incolori o colorati in verde pallidissimo. Tutti

(1) Lavoro eseguito nel Gabinetto di Mineralogia della R. Università di Roma.

(2) A. Rosati, *Studio microscopico di alcune rocce della Liguria occidentale.* — Rend. R. Acc. Lincei, 1906, vol. XV, 1° sem., serie 5ª, fasc. 12°.

i minerali presentano traccia di più o meno avanzata alterazione, per cui è specialmente interessante lo studio delle loro metamorfosi. In alcuni punti si hanno plaghe di alterazione con struttura a mosaico, come si osserva in rocce prasinitiche, si ha cioè una vera struttura prasinitica. E appunto la composizione mineralogica di queste zone corrisponde a quella delle prasiniti, perchè vi si riconosce un mosaico di albite secondaria entro cui si annidano granulazioni epidotiche, poca clorite, ed un amfibolo fibroso-aciculare verde chiarissimo con aspetto actinolitico. Fenomeni simili di prasinitizzazione delle rocce diabasiche furono largamente studiati dal Franchi (1) per una roccia della Valle di Susa e recentemente dal Manasse (2) in roccie della Gorgona.

Ma per quanto la massa fondamentale della roccia sia profondamente alterata, e quindi difficile a studiarsi la struttura prasinitica è solo riconoscibile per pochi tratti; in generale non si vede il mosaico di albite, ma un fondo feldspatico apparentemente continuo ad estinzione ondulosa, tempestato da granulazioni e da elementi bacillari di varia natura.

Il feldspato è per la maggior parte alterato in un materiale giallognolo granuloso di natura epidotica. La geminazione dell'albite è limitata a pochi cristalli; la forma delle sezioni è sempre irregolare e confusa con i prodotti d'alterazione. Gli elementi conservati e geminati sono così rari che non permettono una determinazione precisa del minerale. Dalle poche osservazioni fatte risulta un massimo dell'angolo di estinzione simmetrica nella zona normale a (010) di circa 18°, il che rende probabile la presenza di un plagioclasio della serie andesina; ma non si può averne certezza. In molti cristalli di feldspato si hanno inclusioni di apatite in forma di piccoli aghi.

Come ho notato è abbondantemente diffuso l'epidoto secondario, il quale costituisce zone leggermente pleocroiche dal giallo-limone al giallo pallidissimo risultanti dall'associazione di piccoli granuli o di elementi aciculari con disposizione fibroso-raggiata, per cui a nicol incrociati non è raro di notare la croce nera caratteristica delle sferoliti. Qualche cristallo è idiomorfo, allungato secondo *b* e presenta un distinto pleocroismo:

a incoloro.
b giallognolo pallido, quasi incoloro.
c giallo limone.

È poi notevolmente diffuso l'amfibolo secondario, in forme aciculari o bacillari, incoloro o colorato in verde pallidissimo, sprovvisto di pleocroismo, distinguibile per il piccolo angolo d'estinzione rispetto alla direzione d'allungamento. Circonda o compenetra gli elementi feldspatici, e in alcuni

(1) Franchi, *Notizie sopra alcune metamorfosi di eufotidi e diabasi nelle Alpi Occidentali.* Boll. Com. Geol., 1895, anno XXVI, pag. 193.

(2) E. Manasse, *Le rocce della Gorgona.* — Alla Mem. di A. D'Achiardi, Pisa, 1903, pag. 67.

punti, dove costituisce una specie di feltro finissimo, è così prevalente da far pensare ad una trasformazione della diabase in amfibolite.

È infine presente una discreta quntità di limonite e di leucoxeno grigio-scuro in granulazioni od accentrato in nugoletti.

L'augite, come costituente della massa fondamentale non si riconosce. È invece l'unico elemento porfirico sviluppandosi nei grandi cristalli già riconosciuti macroscopicamente. Ha colore roseo-pallido, ma in sezioni molto sottili è incoloro; le linee di sfaldatura sono molto rimarcate. I cristalli hanno sempre contorni irregolarissimi, e spesso appaiono incurvati o divisi da profonde fratture; anche l'estinzione è talvolta irregolare, ondulosa. Si verificano quindi i comuni fenomeni dovuti al dinamometamorfismo. Sono specialmente numerose le sezioni della zona verticale, dove quelle prossime a (010) danno un angolo d'estinzione massima dalla sfaldatura prismatica di circa 40°. Più raramente si osservano sezioni prossime alla base, su cui le linee di sfaldatura s'incontrano con l'angolo caratteristico di 87°. Sono relativamente frequenti le geminazioni secondo (100).

I cristalli inalterati sono limpidi presentando solo poche inclusioni di ossidi di ferro; i cristalli spezzati mostrano penetrazione del materiale circostante lungo le linee di frattura. Ma è molto diffusa e particolarmente interessante a studiarsi la trasformazione in uralite, che spesso è isorientata col cristallo originario trovandosi disposta nelle sezioni della zona verticale in fibre parallele alle linee di sfaldatura prismatica, ed allora a nicol incrociati si può osservare la caratteristica e notevole differenza dell'angolo d'estinzione misurato rispetto alle tracce della sfaldatura tra amfibolo e pirosseno, e cioè 15° circa per l'amfibolo, 40° circa per il pirosseno. Ora la uralitizzazione del cristallo d'augite è completa, e rimane soltanto uno scheletro del minerale primitivo, ora avviene solo per alcuni tratti dei grandi cristalli e specialmente lungo le linee di sfaldatura e di frattura rimanendo parecchie zone augitiche inalterate.

Per uralitizzazione si producono quattro amfiboli diversi, distinguibili per il loro colore:

1°. amfibolo bruno con policroismo:
   b = c bruno.
   a = giallo chiaro.

2°. amfibolo verde con policroismo:
   a giallo verdognolo.
   b verde chiaro.
   c verde.

3°. amfibolo verde chiarissimo senza policroismo sensibile.

4°. amfibolo violetto chiaro con policroismo simile a quello della glaucofane.

Il policroismo è sempre debole.

Mentre i primi tre sono frequenti, l'ultimo è molto raro, e si distingue dagli altri anche per avere un più piccolo angolo d'estinzione rispetto alla direzione d'allungamento. Tra gli amfiboli verde, verde chiaro e violetto si hanno spesso sfumature di colore, che indicano il graduale passaggio dall'uno all'altro, per l'amfibolo bruno invece il distacco è più netto.

Il fenomeno è perfettamente analogo a quello accertato dal Franchi [1] in una roccia diabasica dell'Isola del Giglio, e di cui egli dà anche la rappresentazione grafica.

Unitamente all'amfibolo, ma in minore quantità, si produce poca clorite con policroismo insensibile e bassi colori d'interferenza e pochissima limonite.

La clorite sempre con gli stessi caratteri ed in piccola quantità si trova anche nella massa fondamentale indipendentemente dai cristalli porfirici di augite.

La struttura microscopica della roccia è porfirica con massa fondamentale granulare olocristallina ed essendo l'augite l'unico elemento porfirico dovremo ritenere, seguendo il Rosenbusch, che qui si tratta di un diabase porfirico di « Augitporphyrfacies ».

È notevole la profonda alterazione subita dalla roccia; la massa fondamentale è quasi completamente trasformata in minerali secondari: fra cui si distinguono albite, clorite, epidoto, amfibolo, leucoxene. E mentre l'osservazione macroscopica non fa distinguere nettamente nello stesso esemplare diverse zone d'alterazione, lo studio microscopico dimostra che la metamorfosi non avviene con uniformità in tutta la massa. Alcune aree sono molto più alterate di altre, in alcuni tratti prevale l'epidoto, in altri l'amfibolo, così che confrontando tra loro le diverse sezioni sottili, pare si riferiscano a rocce diverse.

« La roccia si sovrappone alla besimaudite gneissica sotto la quarzite triassica, nello sperone che dalla Cascina Bove scende sulla Bormida presso Pallare ».

Roccia di colore grigio cenere e di struttura porfirica con disposizione alquanto stratificata della massa. Visibilissimo il quarzo incoloro o colorato in rossiccio, che forma i grandi elementi porfirici granulari abbondantemente diffusi in tutta la roccia.

Al microscopio si rivela una distinta struttura porfirica, dove gli elementi della massa fondamentale sono in massima parte rappresentati da sericite, a cui si aggiungono quarzo, ossidi di ferro, e qualche raro plagioclasio geminato secondo la legge dell'albite. Questi elementi si riuniscono a costituire un fine impasto granofirico con estinzione ondulosa e con i caratteri

(1) S. Franchi, *Prasiniti ed Amfiboliti sodiche provenienti dalla metamorfosi di rocce diabasiche.* — Roma, Tip. R. Acc. Lincei, 1896.

propri di minerali sottoposti all'azione del dinamometamorfismo, per cui non mi è possibile uno studio più approfondito.

Il quarzo porfirico presenta spesso corrosioni ed incisioni profonde, per cui risultano sezioni di forma irregolare provviste al contorno di molte insenature. Le inclusioni sono numerose, rappresentate da finissime granulazioni di ossidi di ferro; è frequente l'estinzione ondulosa.

In conclusione abbiamo una massa fondamentale olocristallina prevalentemente sericitica in cui sono inclusi grandi cristalli di quarzo. Per quel che risulta dall'esame microscopico dell'unico e piccolo esemplare, di cui dispongo, io non posso pronunciarmi circa la collocazione sistematica della roccia, e per ciò mi limito ad una esposizione oggettiva delle osservazioni fatte.

Serpentina.

« La serpentina forma due o tre masse fra gli scisti sericitici del Trias inferiore come la diabase, sul crinale del Brie Veriosa presso Pallare ».

La roccia ha il colore variabile per i diversi tratti dal verde-giallognolo al verde-scuro, caratteristico delle serpentine. La struttura è granosa, salvo in alcuni punti dove diviene fibrosa per la presenza di crisotilo.

Al microscopio male si riconoscono i residui dei minerali originarii, per essere la loro alterazione quasi completa.

Il serpentino ha un colore verde pallidissimo e per lo più una struttura lamellare antigoritica.

Nella massa serpentinosa sono distinguibili alcuni grandi cristalli lucenti di una leggera tinta verde-giallognola, debolmente pleocroici, e che per i loro caratteri ottici vanno riferiti alla bastite. Sono alteratissimi, e come al solito la trasformazione in serpentino s'inizia lungo le linee di sfaldatura e di frattura.

Sono infine presenti la magnetite per lo più in cristalli ottaedrici, la cromite in granuli trasparenti di color rosso-bruno cupo, ed un minerale anch'esso granulare e che in sezione sottile è trasparente con colore verde-oliva bruno ed orlo oscuro (picotite?).

Rocce raccolte presso Savona.

Gneiss cloritico-muscovitico.

« La roccia trovasi in associazione a micasciti ed amfiboliti sul crinale del M. Cucco presso Savona ».

La struttura della roccia, che presenta un fondo biancastro con macchie verdognole, è di tipo granoso, a grana non molto fina variabile nello stesso campione. All'osservazione esterna si notano grossi granuli di quarzo, un materiale verdognolo per lo più concentrato in piccoli noduli di natura cloritico-micacea, e da cui proviene un certo aspetto porfirico della roccia, la-

minette luccicanti di mica bianca, alcuni grandi cristalli tabulari di ortoclasio ed un minerale biancastro feldspatico. Il quarzo è prevalente, e i suoi elementi, dove spesso due dimensioni prevalgono sulla terza, appaiono orientati in direzioni parallele, dal che risulta una disposizione alquanto stratificata della massa con una certa apparenza di struttura pegmatitica.

Il microscopio fa riconoscere che gli elementi essenziali della roccia sono: quarzo, feldspato e muscovite. Ad essi si aggiungono come minerali accessori: biotite, apatite, clorite, ossidi di ferro, zircone.

Il quarzo è abbondantissimo, e si sviluppa in grandi elementi allotriomorfi, dove non di rado si notano fratture ed inclusioni liquide o di ossidi di ferro (magnetite e limonite in granuli). Talvolta presenta estinzione ondulosa, in altri casi per sezioni quasi normali all'asse ottico una distinta figura d'interferenza uniassica.

Anche il feldspato è largamente rappresentato costituendo insieme al quarzo l'elemento prevalente della nostra roccia. Vi si distingue l'ortoclasio, il microlino, la micropertite e il plagioclasio.

Fra tutti è predominante l'ortoclasio in grandi cristalli a contorno irregolare o quadrilatero e che mostrano distintissime linee di sfaldatura. Talvolta s'intorbida per alterazione in caolino o produce laminette sfrangiate di muscovite. Il microclino si distingue per la sua caratteristica « Gitterstructur ». Non è rara l'associazione dell'ortoclasio coll'albite a costituire la cosidetta « micropertite ».

Il plagioclasio è frequente ed offre distintissima la geminazione dell'albite. Talvolta si hanno geminati doppi secondo le due leggi dell'albite e di Carlsbad. Nella zona normale a (010) l'angolo massimo di estinzione simmetrica è di circa 20°. Essendo frequenti i contatti col quarzo si sono potute fare alcune determinazioni col metodo di Becke, che hanno dato i seguenti risultati:

posizione parallela: $\omega < \alpha'$ $\quad \varepsilon < \gamma'$

» incrociata: $\omega < \gamma'$ $\quad \varepsilon \leq \alpha'$

Per queste osservazioni deve ritenersi che il plagioclasio appartiene alla serie dell'andesina.

È comune l'alterazione del plagioclasio in zoisite bacillare ed in muscovite.

La mica non è molto abbondante e si riferisce quasi totalmente alla muscovite. Ha una tinta verde pallidissima e si sviluppa nelle comuni forme laminari. Dalla sua concentrazione ed associazione con materiale cloritico e limonitico derivano le nodulazioni verdastre osservate macroscopicamente.

Si notano anche, ma molto raramente, piccole laminette di biotite con il caratteristico pleocroismo dal giallo al giallo-bruno, e quasi tutte accennano ad un principio di alterazione in clorite.

Come già dissi fra i minerali accessori oltre l'apatite in forme aciculari inclusa nel feldspato vi è la clorite laminare debolmente pleocroica dal verde pallido all'incoloro, e lo zircone granulare.

La magnetite è diffusa in forma di finissime granulazioni.

La struttura microscopica della roccia è olocristallina ipidiomorfa, quantunque gli elementi feldspatici idiomorfi siano molto rari.

Dai caratteri suddescritti si rileva che la costituzione mineralogica della roccia in esame corrisponde a quella dei graniti e degli gneiss. Tenuto conto del senso di stratificazione osservato nel campione e della presenza di muscovite e di clorite credo dover classificare la roccia come gneiss cloritico-muscovitico. E qui si può pensare che originariamente il gneiss fosse a due miche, e che in seguito la biotite sia scomparsa trasformandosi in clorite. Per la struttura si ha il tipo « Körniger Gneiss » del Rosenbusch.

S' intende che io mi attengo esclusivamente alle osservazioni, che ho potuto fare sul piccolo esemplare, di cui dispongo. Una determinazione più esatta si avrebbe solo dopo uno studio accurato del giacimento.

Patologia vegetale. — *Sulla presenza di micorize endotrofiche nelle radici della vite.* Nota del dott. Lionello Petri, presentata dal Socio G. Cuboni.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

RELAZIONI DI COMMISSIONI

Il Socio Grassi, relatore, a nome anche del Socio Todaro, legge una Relazione sulla Memoria del prof. A. Russo intitolata: *Modificazioni sperimentali dell'elemento epiteliale dell'ovaia dei Mammiferi, da servire come base per la determinazione artificiale del sesso femminile e per la migliore interpretazione della legge di Mendel sulla prevalenza degl' ibridi*; la Relazione conclude col proporre la inserzione del lavoro nei volumi delle Memorie.

Lo stesso Socio Grassi, relatore, a nome anche del Socio Todaro, legge una Relazione sulla Memoria del prof. L. Tenchini e del dott. P. Cavatorti avente per titolo: *Sulla morfologia della ghiandola tiroide normale nell'uomo*, proponendo che di questo lavoro sia pubblicato negli Atti accademici un largo riassunto.

Le conclusioni delle Commissioni esaminatrici, messe ai voti dal Presidente, sono approvate dalla Classe, salvo le consuete riserve.

PERSONALE ACCADEMICO

Il Presidente Blaserna informa la Classe che alla seduta assiste il Socio straniero Teobaldo Fischer.

Lo stesso Presidente dà poscia il triste annunzio della perdita fatta dall'Accademia nella persona del Socio straniero Marcellino Berthelot, mancato ai vivi il 18 marzo 1907; apparteneva l'estinto all'Accademia sino dal 13 febbraio 1890.

Il Presidente comunica i ringraziamenti del Socio straniero prof. Ernesto Haeckel, per le felicitazioni inviategli dall'Accademia in occasione del 50° anniversario della sua laurea in medicina.

Il Socio Fano legge la seguente commemorazione del Socio straniero Sir Michael Foster.

Sir Michael Foster, già professore di fisiologia nella Università di Cambridge. nostro Socio straniero sin dal 1890, cessava improvvisamente di vivere a Londra, nel suo settantunesimo anno di età, la notte del 28 gennaio, per pneumotorace determinato dalla perforazione di un' ulcera esofagea. Con lui è scomparsa una individualità del tutto particolare che sfugge alle ordinarie definizioni di un uomo di scienza; infatti l'ammirazione universale che circonda il suo nome, non deriva principalmente dal valore e dal numero delle sue opere sperimentali, che anzi se noi considerassimo soltanto i risultati tangibili del suo lavoro personale d' indagatore, non avremmo molto da dire di lui.

Il suo primo scritto data dal 1859; egli aveva osservato come, tagliando il cuore della lumaca anche in minuti pezzetti, questi continuassero a pulsare ritmicamente, e ne traeva la conclusione che il battito cardiaco piuttosto che la risultanza di qualche meccanismo particolarmente localizzato, è più probabilmente determinato da speciali proprietà del miocardio. Da questo lavoro derivarono quelle indagini sulla natura miogena della funzione cardiaca che dovevano, per opera soprattutto del Gaskell, gettare tanta luce sui fondamenti delle funzioni automatiche. Foster studiò poi gli effetti del congelamento sui muscoli dello scheletro e sul miocardio: notevole il fatto che quando si congeli un cuore di rana esso, diversamente dai muscoli volontari, non riacquista più la sua irritabilità, mentre una parte del ventricolo può essere congelata senza che il resto del cuore cessi di funzionare.

Dopo aver pubblicato una Rivista sulla coagulazione del sangue con lo scopo principalmente di collegare i risultati delle indagini di Alessandro

Schmidt alle conoscenze anteriori intorno alle condizioni determinanti la formazione della fibrina, egli imprende a ricercare il metabolismo del glicogeno nell'Ascaris lombricoides, manifestando l'opinione che quel polisaccaride possa essere utilizzato in questo verme non soltanto dai muscoli nei quali si trova accumulato, bensì dagli organi della riproduzione, grazie ad un trasporto di esso fuori del tessuto che lo ha immagazzinato.

A questa Memoria fanno seguito le sue pubblicazioni sul fermento amilolitico, e sull'azione che sopra di esso esercitano gli acidi, gli alcali ed i sali neutri, quella sopra la struttura dell'epitelio esofageo della rana, e finalmente le indagini che conducono alla dimostrazione che l'apice del ventricolo cardiaco della rana, separato dal resto del cuore, può essere condotto a pulsare con ritmo regolare da un debole stimolo faradico di poca frequenza.

A questo punto s'inizia la sua vita di ricercatore a Cambridge che va dal 1870 al 1877. Cominciò qui con l'indagare l'azione fisiologica di alcuni derivati della morfina, dimostrandone l'identità, e riprese poi i suoi studi sul cuore della lumaca, che una debole corrente arresta in diastole, attribuendo questo effetto ad un'azione di particolari interferenze direttamente esercitate sopra il materiale contrattile. Studiò quindi le conseguenze del lento elevarsi della temperatura sui movimenti siflessi della rana, e sostenne, contrariamente a Goltz, che la mancanza di questi, nelle condizioni sopra indicate, era dovuta alla depressione della irritabilità spinale, conseguente al rialzo della temperatura, facendo seguire a queste ricerche una analisi dell'azione dell'upas antiar sul cuore e sull'innervazione estrinseca di esso.

In collaborazione col suo allievo Dew-Smith riprese poi lo studio dell'azione delle correnti elettriche sul cuore dei molluschi e della rana. Da queste ricerche derivò una dottrina di carattere eclettico che sta fra quella miogena, che attribuisce al muscolo cardiaco esclusivamente la capacità di provocare il suo ritmo, e quella neurogena di più antica data, che questa capacità accorda soltanto ai gangli intrinseci del cuore. Bisogna però convenire che in questi ultimi scritti egli dà agli apparecchi nervosi una posizione tanto subordinata che non si comprende bene in che cosa la sua dottrina differisca fondamentalmente da quella sostenuta dai più esclusivi miogenisti.

E così ha fine la sua attività di investigatore sperimentale, la quale certo non è tale da rappresentarci equamente il valore dell'uomo che giunse a tanta e così meritata fama fra i suoi contemporanei.

Egli era soprattutto un grande maestro; emanava dalla sua persona un influsso stimolatore all'azione scientifica, ed è appunto in questa sua funzione di maestro, direi quasi di apostolo della scienza, che egli è stato insuperabile, imperocchè egli l'ha esercitata in tutte le forme e sempre con

lo stesso entusiasmo, e sempre con la stessa visione netta e precisa della meta e dei mezzi per raggiungerla, sicchè la sua parola scritta e parlata fu sempre ascoltata e raccolta e messa in atto.

Egli fu il fondatore del laboratorio di Fisiologia di Cambridge; prima di lui non esisteva quell'insegnamento separato e distinto nella grande Università inglese, e allorchè questa si decise di incaricare Foster come lettore di fisiologia, mise a sua disposizione una sola stanza che doveva servire di aula e di scuola. Tre tavolini, alcune fiale e qualche microscopio costituivano tutta la suppellettile di quell'Istituto. Una visita al laboratorio di Fisiologia, quale ora esiste a Cambridge, e che si deve all'azione suggestiva di lui, alla sua ferrea volontà, all'iniziativa sua, una visita, dico, a quel Laboratorio nel quale possono lavorare contemporaneamente più di trecento allievi, fa comprendere quanta importanza Foster accordasse all'insegnamento diretto delle cose, in una forma non soltanto verbale ma dimostrativa e sperimentale, che obblighi l'allievo a disciplinare i sensi e le movenze alle indagini, e abitui il suo cervello a raccogliere i fatti, a documentarli, a sviscerarne l'origine ed il significato. In ciò egli era insuperabile, e lo attestano i molti proseliti che egli aggregò alla sua fede scientifica, e che condussero la fisiologia inglese contemporanea a tanta altezza. Mi basterà rammentare fra gli altri Sherrington, uno dei nostri, e Gaskell, e Dew-Smith, e Sheridan Lea e Milnes Marshall e Langley, il suo successore a Cambridge, e Francis Balfour, perito appena trentenne in una catastrofe alpina, e che pure lascia tanto ricordo con le sue ricerche di embriologia e di anatomia comparata.

I successi di Foster come maestro si devono non soltanto alla sua profonda conoscenza degli uomini, che lo guidava nella scelta degli allievi, ma pure ai suoi metodi didattici. Egli infatti eccitava i suoi compagni di studio al lavoro scientifico senza però costringerli a ricerche che a lui fossero particolarmente gradite, senza fissare una forma speciale di tecnica; egli accendeva in essi il fuoco sacro della scienza, lasciando poi che essi percorressero il loro cammino secondo le loro forze e la loro particolare natura. Era insomma un mirabile esempio di quell'individualismo inglese, disciplinato nei principî generali, indipendente nei mezzi di applicarli, che ha dato così meravigliosi frutti in tutti i campi dello scibile presso quella grande Nazione. Così è che la fisiologia inglese spicca per la originalità, per la fisionomia particolare dei metodi e dei problemi che essa ha preso in esame; e di ciò un grande merito va dato non solo alla natura della mentalità britannica, ma pure all'intuito profondo di Foster che la comprese e la secondò.

Ma la grande azione di propaganda scientifica di Foster non si esercitò soltanto con la parola diretta e con l'esempio, bensì anche coi suoi scritti, tra i quali emergono le sue opere di carattere più specialmente didattico, e prima fra tutte il suo manuale di fisiologia che fu anche due volte tradotto

in italiano, la prima da Lessona, la seconda, per mio consiglio, da Filippo Bottazzi. Nella introduzione di quel libro io esprimevo il mio giudizio su di esso in termini che credo opportuno qui di rammentare perchè corrispondono sempre e più che mai al mio convincimento:

« Il manuale di Fisiologia del prof. Foster, che in pochi anni ha raggiunto in Inghilterra la VI edizione per i primi due volumi e la VII per il terzo, edizioni di parecchie migliaia di copie ciascuna, merita veramente il suo singolare successo. È infatti un'opera che presenta un contorno ed un'intima struttura del tutto particolari; sembra quasi, leggendo quel libro, di conversare con una persona di profonda coltura che abbia la parola facile e ornata e che senza pedanteria, con quella disinvoltura che deriva soltanto da una competenza consumata, vi esponga le questioni e i fatti anche più astrusi con tale chiarezza e facilità che a voi che l'ascoltate pare di averli già conosciuti prima. È questa l'impressione che ho ricevuto quando, studente, ho letto la traduzione italiana della II edizione, e posso dire che essa si è affermata ora che ho riletto l'ultima edizione inglese, nella quale ho potuto meglio apprezzare, dopo parecchi anni di insegnamento, il merito mirabile dell'autore che segue evidentemente il miglior sistema didattico, quello di insegnare interessando e divertendo l'allievo. E si badi che in questo manuale, pur tanto chiaro, non si è fatta alcuna concessione all'evidenza quasi schematica del dettato che sia a scapito dell'inflessibile rigore critico col quale il libro è condotto; chè anzi in esso non si dà diritto di cittadinanza che ai fatti e alle dottrine che si appoggiano sopra indagini ripetute e rigorose. È insomma un libro che obbliga a pensare, che si affida al raziocinio del lettore più che alla sua memoria, che utilizza così il miglior metodo mnemonico che si possa applicare nell'insegnamento, quello cioè basato sul legame logico dei fatti fra loro ».

Queste qualità o qualità analoghe si notano negli altri suoi scritti didattici e di volgarizzazione, fra gli altri nel suo corso pratico di fisiologia elementare scritto in collaborazione con Langley, e in quel gioiello di Embriologia pubblicato insieme al suo allievo Balfour, che con tanta chiarezza e semplicità ci fa penetrare nei misteri dello sviluppo e ci ammaestra nei modi di seguirli coi nostri occhi. Non so pensare a questo libro, senza rappresentarmi la mia camera di studente a Torino dove, seguendo le indicazioni di quel prezioso manuale, avevo messo una incubatrice artificiale per studiare lo sviluppo del pulcino; e ricordo sempre la mia emozione e il mio sbalordimento, quando mi fu dato per la prima volta, sotto il mio primo microscopio, di ammirare la circolazione embrionale alla fine del terzo giorno.

Emozioni profonde che lasciano una traccia indelebile nell'animo nostro, che accendono in esso un focolaio di entusiasmo del quale rimane pur sempre qualche tizzone ardente sotto le ceneri che su esso accumula l'esperienza quotidiana e le difficoltà dell'indagare, e la inanità dei nostri sforzi nel ri-

solvere certi problemi, e la consapevolezza della incommensurabile ignoranza nostra che più si sviluppa quanto meglio progrediscono i nostri studî; emozioni indimenticabili che dànno al cultore della scienza il fervore dell'apostolo e gli ideali del poeta, e che vi avvincono per sempre a quegli uomini che le hanno in voi provocate.

Sicchè quando ebbi la fortuna di incontrarmi con Foster, mi sentii legato a lui da un antico e riverente affetto; egli intuì quel mio sentimento e da quel primo incontro i nostri rapporti di amicizia ebbero un suggello indelebile.

L'apostolato di Foster a vantaggio della fisiologia non si estrinsecò soltanto nelle varie forme dell'insegnamento e come uno dei fondatori del Journal of Physiology, ma anche nei molti discorsi che in frequenti occasioni egli pronunciò, discorsi redatti con quel suo stile vibrato e convinto, spiranti quella serena ironia, così consentanea alla mentalità ed alla lingua inglese, efficacissimi per la limpidezza di pensiero e di sentimento, che facevano di lui uno degli oratori più attraenti che io mi abbia conosciuto. Egli sapeva subito assicurarsi la simpatia e l'interesse dell'uditorio, vi faceva vibrare e commuovere all'unisono con le sue parole, ed egli con voi vibrava, si commoveva e rideva, di quel suo riso caratteristico, unico, inimitabile, che sembrava un singhiozzo.

E quando si trattava di combattere in difesa della scienza prediletta, d'affrontare i pregiudizi, le sentimentalità, i misoneismi della sua Inghilterra tanto liberale e conservatrice insieme, voi eravate sicuri di vederlo agli avamposti; in questi casi scompariva la mitezza abituale dei modi e delle parole, e frasi roventi sgorgavano dal suo animo, amareggiato dalla guerra che si faceva nel suo paese agli studî fisiologici. Che se egli non riuscì a fare abrogare le leggi penali contro la vivisezione, ottenne però che esse fossero applicate con quel senso di giudiziosa tolleranza che permettesse lo sviluppo delle ricerche di fisiologia. Sicchè non ostante il famoso Bill antivivisezionista, i fisiologi inglesi contano oggi fra i migliori vivisettori del mondo.

Ma il suo spirito di apostolo non si è limitato entro i confini del Regno Unito, e neppure dei paesi di lingua inglese. Egli fu infatti il vero fondatore dei congressi internazionali di fisiologia che hanno tanto contribuito a stringere i rapporti personali fra i cultori delle scienze biologiche. Tutti noi, fisiologi di ogni parte, abbiamo sentito che al suo impulso essi erano dovuti quando a Torino lo abbiamo fatto Presidente onorario dei nostri Congressi, e quando Mosso a nome di tutti gli presentava una targhetta commemorativa che esprimeva e simboleggiava la nostra gratitudine per lui. Ed egli rispose con la sua solita arguzia assomigliandosi ad un fiammifero che aveva servito a dar fuoco a materie esplosive, che non domandavano che una scintilla per accendersi. Foster, se la sua modestia non l'avesse impedito,

avrebbe dovuto aggiungere che egli stesso aveva con le sue mani accumulate le polveri, e molte volte le aveva anche fabbricate.

Egli era infatti, lo ripeto, un instancabile organizzatore, e a questo proposito egli volle rivelarci il suo pensiero in quel discorso che molti di Voi hanno certamente udito dalla sua viva voce qui in Roma, nel marzo del 1904 in occasione dell'XI° Congresso Internazionale di Medicina, nel quale trattò appunto della organizzazione della scienza. Di questa organizzazione egli non era soltanto l'oratore; e dell'efficacia dell'opera sua possono parlare coloro che gli furono collaboratori nella istituzione di un indice della letteratura scientifica, e coloro che sanno quanto egli ha fatto come Segretario della Royal Society, e come membro del Parlamento inglese in vantaggio della fisiologia in particolare e della scienza in generale. Poichè egli, nel suo infinito amore per tutto ciò che è buono, sosteneva la scienza non solo per culto della verità, ma per sentimento di universale benevolenza; egli infatti ha sempre proclamato che la scienza è un mezzo potentissimo per affratellare gli animi, affermando che gli scienziati sono forse i più cosmopoliti di tutti gli uomini.

Di questo universale proselitismo che è una delle forze della sua razza, egli si è fatto il più ardente fautore non solo perchè considerava la scienza quale strumento di fratellanza, ma perchè, come il suo amico Huxley, egli la stimava anche un mezzo potente di elevazione morale.

Nel discorso inaugurale che come Presidente della British Association pronunziò a Dover nel 1899, obbedendo mirabilmente a quella tendenza della coscienza collettiva inglese che conduce a legare i fatti a questioni di ordine generale, e le cose della vita materiale a questioni di ordine morale, egli così concludeva: « Guardando indietro in quest'ultimo anno del 1800 al secolo che sta per chiudersi, mentre noi possiamo vedere nella storia della ricerca scientifica molte cose che, avvertendo l'uomo di scienza della sua insufficienza e della sua debolezza, lo esortano ad essere umile, ne scorgiamo anche molte, forse molte più che ci fanno sperare. La speranza è infatti una delle parole d'ordine della scienza. Nei recenti scritti di qualcuno ignaro di scienza, si possono leggere molte affermazioni che dimostrano come chi le dettò stia perdendo od abbia perduto la speranza nel futuro dell'umanità. E non son pochi, e le loro ripetute manifestazioni sono un segno dei tempi. Questi uomini, scorgendo in materie estranee alla scienza pochi segni di progresso e molti sintomi di abbassamento e di decadenza, accogliendo della scienza soltanto i beneficî materiali ch'essa apporta, hanno pensieri di disperazione quando guardano ai tempi che si avanzano. Ma ... se l'influenza morale e intellettuale della scienza non è minore dei beneficî materiali che essa apporta, se ciò che essa ha fatto è soltanto la promessa di quanto essa farà, quegli scrittori possono farsi coraggio e con tutte le loro forze affidarsi ad essa. Noi uomini di scienza almeno non sentiamo la

necessità di dividere le loro opinioni e le loro paure, i nostri piedi stanno non già sulle mutevoli sabbie delle ipotesi e delle fantasie del giorno, ma sulle solide fondamenta delle verità verificate, che grazie al lavoro delle età che si succedono sono fatte sempre più larghe e più stabili. Per noi il passato è da riguardarsi non con rimpianto, non come ciò che è stato perduto e che non ricupereremo più, ma con piacere, come qualche cosa la di cui influenza si esercita tuttora sopra di noi, aiutandoci nel nostro ulteriore cammino. Per noi infatti il passato non addita sè stesso, ma il futuro; l'età dell'oro non è dietro di noi, ma innanzi a noi ... Noi confidiamo nel progresso giacchè ciascuno di noi sente che ogni passo che egli può fare in avanti non è il risultato dei suoi soli sforzi attuali, ma è in gran parte l'espressione del lavoro di altri che furono, sicchè ciascuno di noi ha la sicura speranza che come il passato lo ha aiutato, così il suo sforzo, sia esso grande o piccolo, servirà per quelli che verranno ».

Ed ora egli non è più; non vedremo più se non con gli occhi della mente la sua bella figura alta e slanciata, il suo volto che il pensiero, la passione ed il lavoro avevano solcato, il suo sguardo mite ed ironico insieme, l'uomo che abbiamo amato e ammirato; ma sentiamo e sentiremo sempre l'irradiazione benefica della sua anima volontaria ed operosa, ardente di amore evangelico per la scienza come mezzo di ascensione morale intellettuale e materiale dell'umanità.

PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Segretario Millosevich presenta le pubblicazioni pervenute in dono, segnalando quelle dei Soci Taramelli, Pascal, Pflueger. Fa inoltre particolare menzione delle opere seguenti: *Relazione sulle onoranze tributate al senatore Colombo nel suo 50° anno d'insegnamento*; *Opere complete di J. C. Galissard de Marignac*, pubblicate dalla Società di fisica e di storia naturale di Ginevra; *Goethes Metamorphose der Pflanzen* edita dal dott. Hansen; *Osservazioni al cerchio meridiano, eseguite nel 1904 all'Osservatorio di Abbadia.*

Il Socio Capellini offre un lavoro del Socio straniero Karpinsky intitolato: *I Trochilischi*; fa inoltre omaggio di una sua pubblicazione avente per titolo: *L'azione distruggitrice del mare nella costa dirupata dell'Arpaia a Porto Venere e nelle vicine isole.*

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna presenta un piego suggellato, trasmesso dal dott. L. Munaron perchè sia conservato negli Archivi accademici.

Il Segretario Millosevich dà conto della corrispondenza relativa al cambio degli Atti.

Ringraziano per le pubblicazioni ricevute:

Le Società geologiche di Manchester e di Sydney; il Museo di storia naturale di Nuova York; il Museo di scienze ed arti di Filadelfia; l'Osservatorio meteorologico del Monte Bianco; l'Università di Lione; le Società zoologiche di Amsterdam e di Tokyo.

E. M.